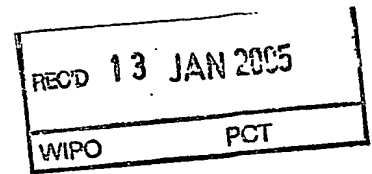


17.11.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年11月18日
Date of Application:

出願番号 特願2003-388135
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-388135]

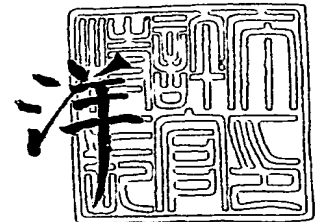
出願人 株式会社荏原製作所
Applicant(s):

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3117191

【書類名】 特許願
【整理番号】 PEB-0017
【提出日】 平成15年11月18日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08G
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢 4 丁目 2 番 1 号 株式会社荏原総合研究所内
 【氏名】 秋山 映一
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内
 【氏名】 伊藤 仁士
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内
 【氏名】 横田 洋
【特許出願人】
 【識別番号】 000000239
 【氏名又は名称】 株式会社荏原製作所
【代理人】
 【識別番号】 230104019
 【弁護士】
 【氏名又は名称】 大野 聖二
 【電話番号】 03-5521-1530
【選任した代理人】
 【識別番号】 100106840
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 森田 耕司
 【電話番号】 03-5521-1530
【選任した代理人】
 【識別番号】 100105991
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 田中 玲子
 【電話番号】 03-5521-1530
【選任した代理人】
 【識別番号】 100114465
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 北野 健
 【電話番号】 03-5521-1530
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 185396
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

アミノ基を有するアルコキシシラン化合物と環状スルトンとを反応させてスルホン酸誘導体を得る工程、

前記スルホン酸誘導体を縮合反応させる工程、

を含むことを特徴とする、スルホン酸基を有する有機—シリカ複合膜の製造方法。

【請求項 2】

アミノ基を有するアルコキシシラン化合物に、分子内に 2 つ以上のエポキシ基を有する化合物を反応させて得られる二級または三級アミン誘導体と、環状スルトンとを反応させてスルホン酸誘導体を得る工程、

前記スルホン酸誘導体を縮合反応させる工程、

を含むことを特徴とする、スルホン酸基を有する有機—シリカ複合膜の製造方法。

【請求項 3】

エポキシ基を有するアルコキシシラン化合物に、アミン価（一分子中に含まれるアミノ基由来の水素原子数）が 2 以上のアミン化合物を反応させて得られる二級または三級アミン誘導体と、環状スルトンとを反応させてスルホン酸誘導体を得る工程、

前記スルホン酸誘導体を縮合反応させる工程、

を含むことを特徴とする、スルホン酸基を有する有機—シリカ複合膜の製造方法。

【請求項 4】

アミノ基を有するアルコキシシラン化合物に、エポキシ基を有するアルコキシシラン化合物を反応させて得られる二級または三級アミン誘導体と、環状スルトンとを反応させてスルホン酸誘導体を得る工程、

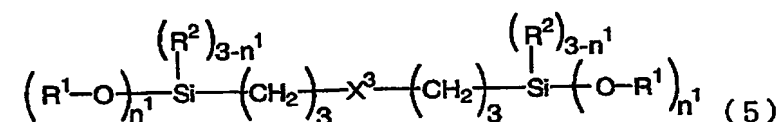
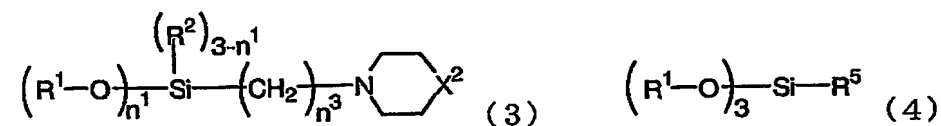
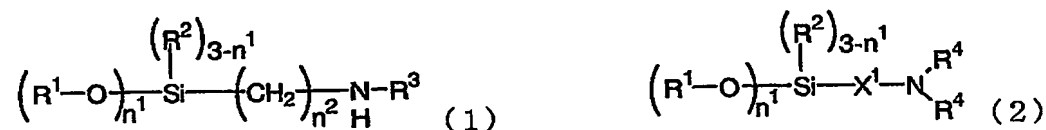
前記スルホン酸誘導体を縮合反応させる工程、

を含むことを特徴とする、スルホン酸基を有する有機—シリカ複合膜の製造方法。

【請求項 5】

アミノ基を有するアルコキシシラン化合物が、下記一般式（1）～（5）で示される、請求項 1、2 または 4 に記載の製造方法。

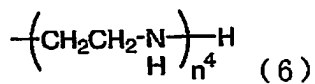
【化 1】



（式中、 R^1 はメチル基、またはエチル基を、 R^2 は水素原子、メチル基、またはエチル基を、 R^3 は水素原子、メチル基、エチル基、アリル基、フェニル基、または下記一般式（6）で示される有機基を、 R^4 はメチル基、エチル基、またはヒドロキシエチル基を、 R^5 は 3-（N-フェニルアミノ）プロピル基、3-（4, 5-ジヒドロイミダゾリル）プロピル基、または 2-〔N-（2-アミノエチル）アミノメチルフェニル〕エチル基を、 X^1 は炭素原子数 1～6 の二価のアルキレンを、 X^2 は二価の有機基であるメチレン、酸素、または二級アミンを、 X^3 は—NH—または—NHCH₂CH₂NH—で表される二価の有

機基を、 n^1 は1～3の整数を、 n^2 は1～6の整数を、 n^3 は1～3の整数を、それぞれ示す。)

【化2】

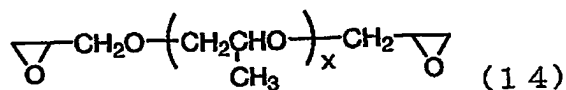
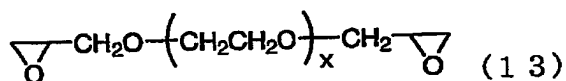
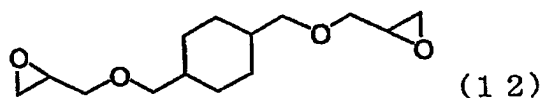
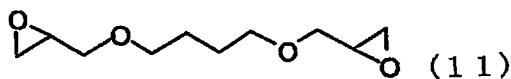
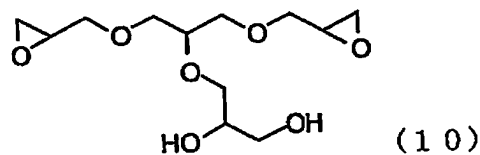
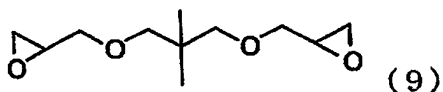
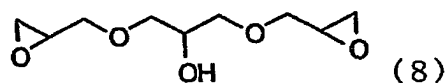
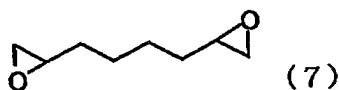


(式中、 n^4 は0～2の整数を示す。)

【請求項6】

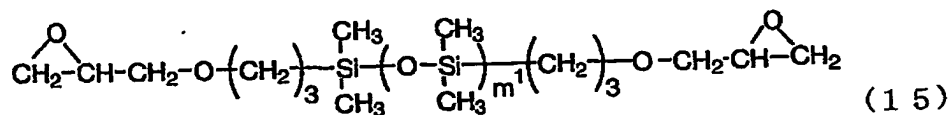
分子内に2つ以上のエポキシ基を有する化合物が、下記一般式(7)～(28)で示される、請求項2に記載の製造方法。

【化3】



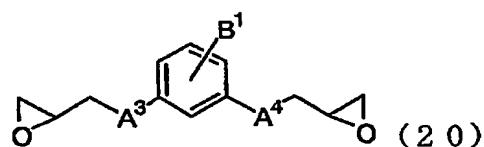
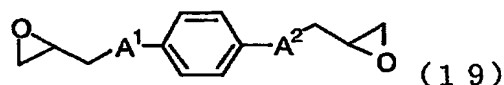
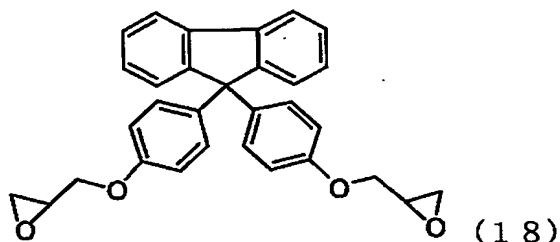
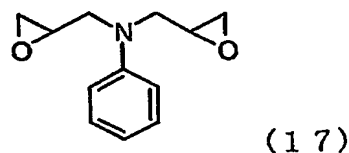
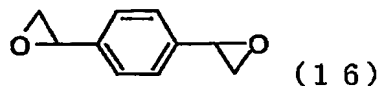
(式中、 x は1～1000の整数を示す。)

【化4】



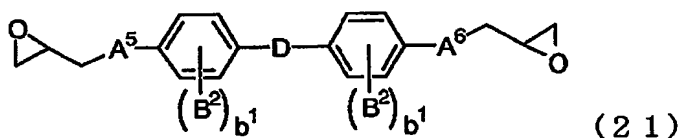
(式中、 m^1 は1～100の整数を示す。)

【化5】



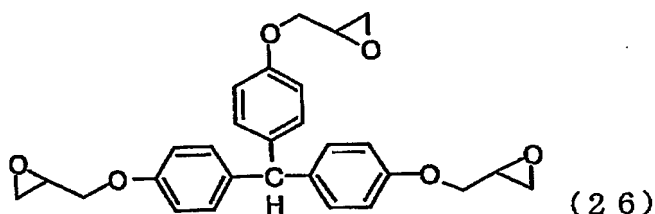
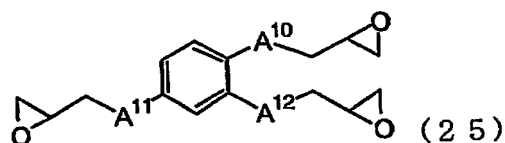
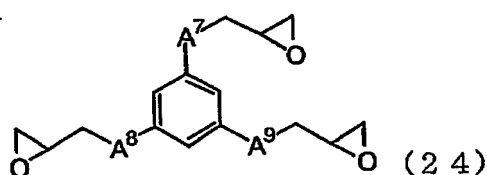
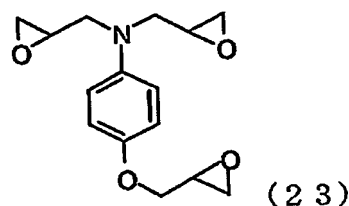
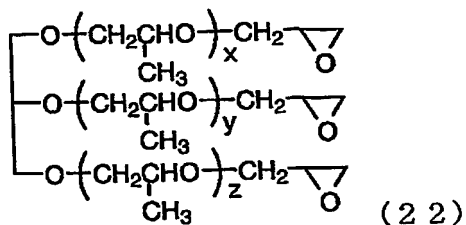
(式中、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-NHC(=O)O-$ または $-OC(=O)O-$ から選ばれる2価の連結基を、 B^1 は $-H$ 、 $-CH_3$ または $-OCH_3$ のいずれかの置換基を示す。)

【化6】



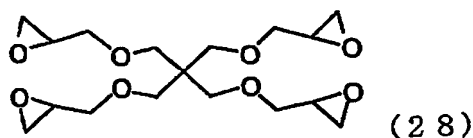
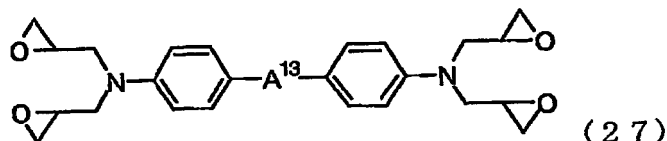
(式中、 A^5 、 A^6 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-NHC(=O)O-$ または $-OC(=O)O-$ から選ばれる2価の連結基を、 B^2 は $-H$ 、 $-CH_3$ または $-OCH_3$ のいずれかの置換基を、 b^1 は0~4の整数を、Dは単結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-NHC(=O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C(CN)=N-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ または一般式 $-O-(CH_2)_m-O-$ 、 $-O-(CH_2CH_2O)_n-$ (m は2~12の整数を、 n は1~5の整数を示す。)のいずれかの2価の連結基を示す。)

【化7】



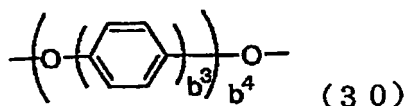
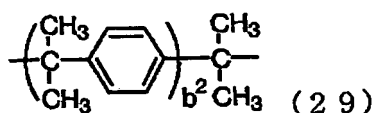
(式中、 x 、 y 、 z は、それぞれ独立に1～20の整数を、 A^7 、 A^8 、 A^9 は、それぞれ独立に、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})\text{O}-$ または $-\text{OC}(=\text{O})\text{O}-$ から選ばれる2価の連結基を、 A^{10} 、 A^{11} 、 A^{12} は、それぞれ独立に $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})\text{O}-$ または $-\text{OC}(=\text{O})\text{O}-$ から選ばれる2価の連結基を示す。)

【化8】



(式中、 A^{13} はメチレンまたは一般式(29)、(30)で示される連結基を示す。)

【化9】

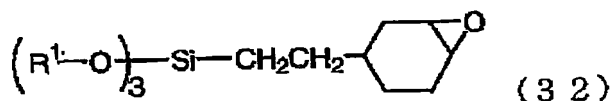
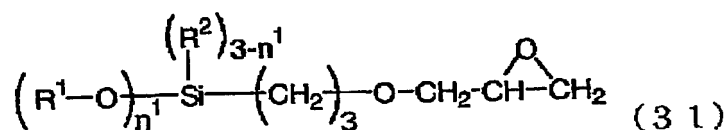


(式中、 b^2 は0～4の整数を、 b^3 は1～3の整数を、 b^4 は0～2の整数を示す。)

【請求項 7】

エポキシ基を有するアルコキシシラン化合物が、下記一般式 (31) または (32) で示される、請求項 3 または 4 に記載の製造方法。

【化 10】

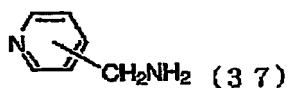
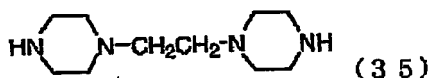
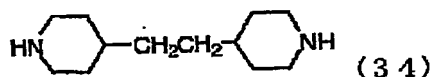
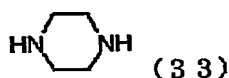


(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立にメチル基またはエチル基を、 n^1 は 1 ~ 3 の整数を示す。)

【請求項 8】

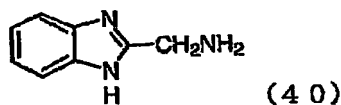
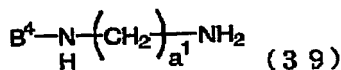
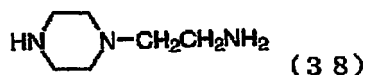
アミン価が 2 以上のアミン化合物が、下記一般式 (33) ~ (51) で示される、請求項 3 に記載の製造方法。

【化 11】



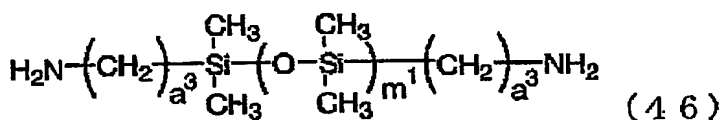
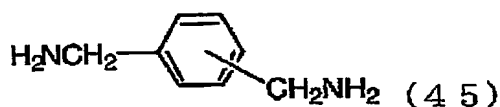
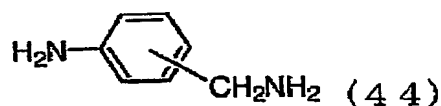
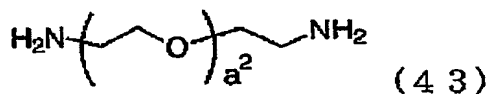
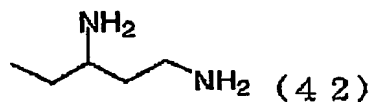
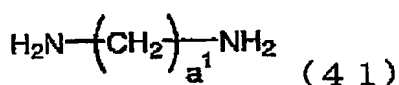
(式中、 B^3 は、炭素原子数 2 ~ 18 の炭化水素基または炭化水素鎖中に 1 つ以上のエーテル結合を有する基を示す。)

【化 12】



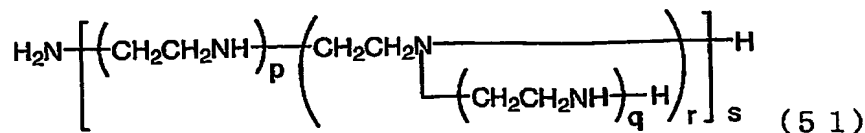
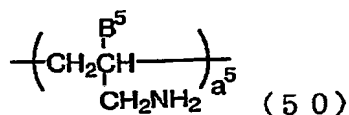
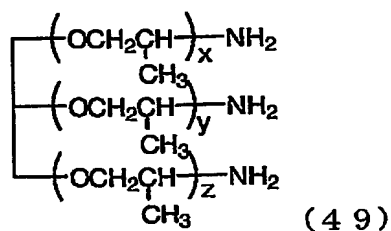
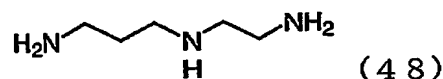
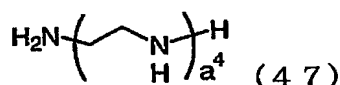
(式中、 a^1 は 2 ~ 18 の整数を、 B^4 は、炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基あるいは炭化水素鎖中に 1 つ以上のエーテル結合を有する基を示す。)

【化 1 3】



(式中、 a^1 は2～18の整数を、 a^2 は1～10000の整数を、 m^1 は1～100の整数を、 a^3 は3～18の整数を示す。)

【化 1 4】

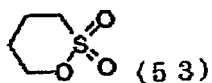
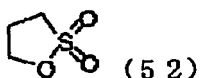


(式中、 a^4 は2～100の整数を、 x 、 y 、 z は、それぞれ独立に1～20の整数を、 a^5 は2～1000の整数を、 B^5 は水素またはメチル基を、 p 、 q 、 r 、 s は、それぞれ独立に1～20の整数を示す。)

【請求項 9】

環状スルトンが、下記一般式(52)または(53)で示される、請求項1ないし8のいずれかに記載の製造方法。

【化15】



【請求項10】

環状スルホン酸誘導体を反応させることにより生成したスルホン酸誘導体の自らのスルホン酸基の触媒作用により、前記スルホン酸誘導体のアルコキシシラン部分の縮合反応が進行することを特徴とする、請求項1ないし9のいずれかに記載の製造方法。

【請求項11】

前記スルホン酸誘導体を得る工程および前記縮合反応工程が、同時に進行することを特徴とする、請求項1ないし10のいずれかに記載の製造方法。

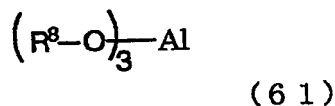
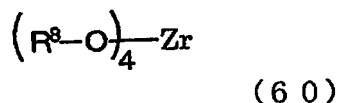
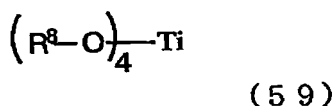
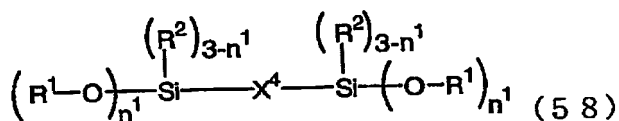
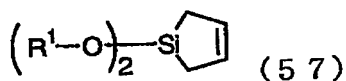
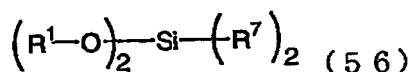
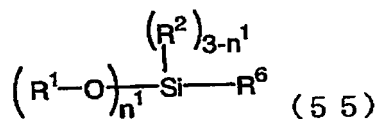
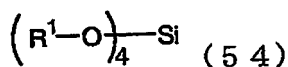
【請求項12】

前記縮合反応工程が、エポキシ基およびアミノ基との反応性を有しない金属アルコキシドの存在下で行われることを特徴とする、請求項1ないし11のいずれかに記載の製造方法。

【請求項13】

金属アルコキシドが、下記一般式(54)～(61)で示される、請求項12に記載の製造方法。

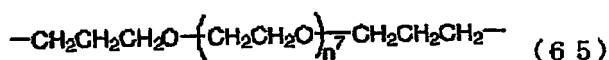
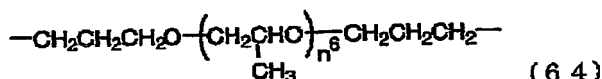
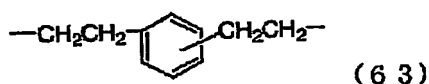
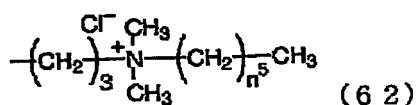
【化16】



(式中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立にメチル基あるいはエチル基を、 R^6 は炭素原子数1～18のアルキル基またはアルケニル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、シクロヘキシル基、2-(3-シクロヘキセニル)エチル基、3-シクロペンタジエニルプロピル基、フェニル基、トリル基、または下記一般式(62)に示す4級アンモニウム基を有する一価の有機基を、 R^7 は炭素原子数5または6のシクロアルキル基またはシム基を有する一価の有機基を、

クロアルケニル基を、 R^8 は炭素原子数1～4のアルキル基またはアルケニル基を、 X^4 は単結合、酸素、炭素原子数1～9のアルキレン基、ビニレン基、下記一般式(63)～(65)に示す二価の有機基を、 n^1 は1～3の整数を示す。)

【化17】



(式中、 n^5 は0～13の整数を、 n^6 は1～10の整数を、 n^7 は0～20の整数を示す。)

【請求項14】

前記縮合反応工程が、金属酸化物の存在下で行われることを特徴とする、請求項1ないし13のいずれかに記載の製造方法。

【請求項15】

前記縮合反応工程が、酸またはアルカリの存在下で行われることを特徴とする、請求項1ないし14のいずれかに記載の製造方法。

【請求項16】

前記縮合反応工程が、水蒸気、酸性ガス若しくは塩基性ガス雰囲気下、および／または減圧下で行われる、請求項1ないし15のいずれかに記載の製造方法。

【請求項17】

請求項1ないし16のいずれかに記載の製造方法により得られる有機-シリカ複合膜。

【請求項18】

請求項17に記載の複合膜を、無機酸および／または有機酸を含む溶媒中に浸漬することの特徴とする、複合膜中に遊離のスルホン酸基を有する有機-シリカ複合膜の製造方法。

【請求項19】

請求項17に記載の複合膜を、メチル硫酸、ジメチル硫酸、炭素原子数1～10のハロゲン化アルキル、および炭素原子数1～10のハロゲン化アリルからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む溶媒中に浸漬することの特徴とする、複合膜中に遊離のスルホン酸基を有する有機-シリカ複合膜の製造方法。

【請求項20】

請求項18または19に記載の製造方法により得られる有機-シリカ複合膜。

【請求項21】

請求項17または20に記載の有機-シリカ複合膜を含むことを特徴とする電解質膜。

【請求項22】

請求項17または20に記載の有機-シリカ複合膜を、リチウムイオンを含む溶媒に浸漬することにより得られる電解質膜。

【請求項23】

請求項21または22に記載の電解質膜を備えることを特徴とする電気化学デバイス。

【請求項 24】

請求項 17 または 20 に記載の有機-シリカ複合膜を備えることを特徴とする膜輸送デバイス。

【請求項 25】

請求項 17 または 20 に記載の有機-シリカ複合膜を備えることを特徴とする膜反応デバイス。

【書類名】明細書

【発明の名称】スルホン酸基を有する有機-シリカ複合膜、およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気脱塩式純水製造装置、二次電池、燃料電池、湿度センサー、イオンセンサー、ガスセンサー、エレクトロクロミック素子、デシカント剤等、種々の電気化学デバイスや、液体分離膜、気体分離膜、膜反応装置、膜触媒等、種々の膜輸送デバイスまたは膜反応デバイスにおいて好適に用いられる有機-シリカ複合膜、およびこれを用いた電解質膜、イオン交換体、イオン伝導体、プロトン伝導体、その製造法、さらにそれらを用いた電気化学デバイス、膜輸送デバイス、または膜反応デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

電解質膜、イオン交換体、イオン伝導体、プロトン伝導体は、電気脱塩式純水製造装置、二次電池、燃料電池、湿度センサー、イオンセンサー、ガスセンサー、エレクトロクロミック素子、デシカント剤等の種々の電気化学デバイスや、液体分離膜、気体分離膜、膜反応装置、膜触媒等の種々の膜輸送デバイスまたは膜反応デバイスにおいて用いられており、それらデバイスの性能に最も大きな影響を及ぼす部材の一つである。ここで、広くイオン交換体として使用されているものとして、ダイヤイオン（登録商標、三菱化学社製）に代表されるポリビニルベンゼンスルホン酸類が知られている。これらポリビニルベンゼンスルホン酸類には、ビニルベンゼンスルホン酸、あるいはビニルベンゼンスルホン酸塩の誘導体をラジカル的に重合させて得るものと、汎用のポリスチレンを高分子反応でスルホン化して得るものがある。そして、これらは、安価でイオン交換容量を制御しやすい繊維状、多孔膜状、ビーズ状と、形状を自由に選択できるため上記技術分野において広範に使用されている。また、イオン伝導性材料としては、ポリエチレンオキシドに代表されるポリエーテル類が有用であることも知られている。これらポリエーテル類は、分子量などによって粘性を制御でき、各種金属塩をドーピングすることにより生ずる金属イオン伝導性を応用して、ポリマー電池、各種センサー等に応用されている。また、化学的に極めて安定な電解質としてフッ素系高分子電解質が知られている。ナフィオン（登録商標、DuPont社製）に代表されるフッ素系高分子電解質は、化学的耐性の要求される食塩電解隔膜、燃料電池用プロトン伝導体膜等に応用されている（例えば、特許文献1～4参照）。

【0003】

さらに近年、グリーンケミストリーの観点から環境調和型プロセスによる物質の合成・精製技術が求められている。こうした観点から、生体内の物質移動・生産システムは、膜を介して物質を運び、合成し、分離精製し、エネルギーを取り出すという一連の膜輸送・膜反応・膜分離・エネルギー変換技術の理想的な形態と言える。生体内の物質移動・生産システムのモデルとして、例えば、ゼオライトに代表される無機結晶構造を用いるものが挙げられる。これらは、構造中に分子サイズの空隙をもっており、この空隙のサイズや周囲の極性等を制御することによって特定の分子を特異的に吸着させることが可能であり、分子認識機能材料として応用が期待されている。また、生体内の抗原・抗体反応に似た分子認識能を有するものとして、鑄型分子を混ぜた高分子樹脂膜から鑄型分子を取り除いた、分子インプリント技術による光学活性物質の分離膜が注目されている。これは、これまで高価な光学異性体物質分離用カラムを用いて大量の溶媒を通液することによって異性体分離を行ってきた手法に代わって、必要なものだけを効率的に分離しうる技術である。

【0004】

ところで、ゾル-ゲル法は、酸またはアルカリの存在下で、アルコキシシランなどの金属アルコキシドを加水分解し、つづく縮合反応によりゲル化させ無機物を得る手法として広く知られている。そして、耐熱性など無機材料の長所と、様々な機能の付与、脆性の改善、薄膜化等が可能になるなど、有機材料の長所を合わせ持つ有機-無機複合体の簡便な合成法として、近年特に注目を集めている。さらに、様々な官能基を有するアルコキシシ

ラン誘導体のゾルーゲル法への応用が、これまでに知られている（例えば、非特許文献1、2等）。なお、これらのゾルーゲル法を用いた場合、加水分解と縮合反応とが競争的に進行するため、反応過程が複雑であり、一般的に単一の最終生成物を与えないものとなる（ゾルーゲル反応過程については、非特許文献3に詳しい。）。

【0005】

【特許文献1】特開平8-164319

【特許文献2】特開平4-305219

【特許文献3】特開平3-15175

【特許文献4】特開平1-253631

【非特許文献1】「有機ケイ素ポリマーの新展開」（櫻井英樹 監修、CMC出版1996年）、基礎編第6章（今井淑夫 著）

【非特許文献2】Douglas A. Loyら *Chemistry of Materials*, 2000年12号、3624-3632ページ

【非特許文献3】「ゾルーゲル法の科学」（作花済夫 著、アグネ承風社1988年）、第9章

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところで、ポリビニルベンゼンスルホン酸類は、上述のように安価でイオン交換容量を制御しやすい繊維状、多孔膜状、ビーズ状と形状を自由に選択できるため広範な用途が期待されるが、スルホン酸基の密度を上げようとすると水溶化してしまい、水中で形状を安定化させるためには、ジビニルベンゼンなどの架橋性モノマーを同時に使用しなければならない。しかし、連鎖反応であるラジカル重合反応の進行とともに、重合物が溶媒に不溶化してしまうため、ゲル状膨潤体またはビーズ状粉体として重合物を得ることは容易であるが、メッシュ状シート、均一な薄膜として成形することは困難であった。

【0007】

一方、電子線誘起グラフト重合法などを用いれば、用途に適した形状の高分子基材の表面にポリスチレンを化学的に結合させることが可能であり、これをさらにスルホン化することにより布状、多孔膜状、フィルム状のグラフト重合物を比較的容易に得ることができる。しかし、スルホン化反応が求電子置換反応であるため、用いることのできる高分子基材はポリエチレンなどのポリオレフィン系樹脂に制限され、これらは、耐熱性、機械的強度などを要求される用途には必ずしも充分ではなかった。

【0008】

さらにポリエーテル類は、イオン伝導性などには優れるものの、一般にゲル状であり機械的強度を要求される用途には使用できなかった。

【0009】

また、フッ素系高分子電解質は、化学的耐性、機械強度に優れるが、製造の過程においてフッ素系化合物に親和性の高いハロゲン系有機溶媒等を使用する必要がある。近年、ハロゲン系化合物の環境への影響が懸念される社会状況であり、こうした製造過程でのハロゲン化合物の環境への漏洩、また製造物の使用後の廃棄過程においても焼却処理などにおける有害なハロゲン含有化合物の環境への放出が無いように配慮する必要がある。こうした観点で環境負荷の小さい非ハロゲン系化合物の使用が望ましい。

【0010】

一方、一般にゼオライトと呼ばれる様々な無機水酸化物の縮合によって形成される分子サイズの空隙を内包する結晶体や、 SiO_2 を主要な構成組成とするアモルファス・シリカ多孔体は、特定の分子を細孔内に吸着しやすい性質を利用して選択吸着剤、選択透過分離膜等への応用が期待されている。また、チタンなど特定の金属種を内包させることにより触媒作用などが期待され、膜リアクター等への応用が検討されている。しかし、これらの無機構造体は、一般に粉末状のものしか得られないのが現状である。近年、無機水酸化物の縮合時に微結晶を膜状に堆積させ、自立性のゼオライト膜が得られているが、これら

は柔軟性がなく機械的に脆いため、実用的な膜材料とは言い難かった。また、分子インプリント技術を応用した分子認識能を有する分離膜においては、分子サイズの認識サイトを形成させるために、一般に緻密な膜構造が必要とされる。そのため認識能を高めようとすると、膜中の物質の拡散、ひいては物質の膜透過が著しく阻害され、実用的な透過速度が得られない。一方、透過性を高めるために媒質への親和性を高めると、膨潤などにより分子認識能が低下するなどの問題があった。

【0011】

また、これまでゾルーゲル法を用いて合成されてきた有機-無機複合体としては、官能基が、末端が水素原子であるものや、アルコール若しくはチオールなどのアルキル基、または置換フェニル基であるものなど、比較的簡単な構造のものが多かった。これら導入できる官能基が制限されるのは、アルコキシシランが容易に加水分解を受けるためであり、そのため従来はイオン交換性置換基の導入は困難であった。

【0012】

本発明の課題は、電気化学デバイスで使用するのに十分なイオン伝導性などの電解質特性を示し、かつ用途に応じて十分な耐熱性、機械的強度を有し、環境負荷の大きなハロゲン元素を含まず、十分に安価に製造可能であり、加えて電気化学デバイスに用いることを考慮すると水、アルコール、非プロトン性極性溶媒あるいは補助電解質液等を含浸させたとき膜の膨潤が抑制され、それによって電極との接合性・密着性に優れることが期待される、有機-シリカ複合型電解質膜、該電解質膜の製造方法、および該電解質膜を用いた電気化学デバイスを提供することにある。加えて、本発明の課題は、分子認識能または反応触媒能を有するゼオライト類や無機粉体を化学的に膜中に固定させ、適当な有機成分を使用することにより、柔軟且つ丈夫で製膜可能であり、親水的なスルホン酸基を有するにも関わらず三次元的な架橋構造のために膜の膨潤が抑制され、分子認識能または触媒活性を維持しつつ物質の透過速度の低下が抑制されることが期待される、スルホン酸基を有する有機-シリカ複合膜、該複合膜の製造方法、および該複合膜を用いた膜輸送デバイス、または膜反応デバイスを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、アミン残基を有するアルコキシシラン化合物に環状スルトンを反応させることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、スルホン酸基は、親水性基、電解質における酸（イオン）解離基、塩基性物質の吸着サイトまたは酸触媒として機能することが期待される官能基であり、これをシリカマトリックス中に固定化するために、アミン残基を有するアルコキシシランに環状スルトンを作用させて生成した自らのスルホン酸基によってアルコキシシランの縮合反応、いわゆるゾルーゲル反応を進行させて、スルホン酸基を有する有機-シリカ複合膜として提供するものである。

【0014】

即ち、本発明は、アミノ基を有するアルコキシシラン化合物と環状スルトンとを反応させてスルホン酸誘導体を得る工程、前記スルホン酸誘導体を縮合反応させる工程、を含むことを特徴とする、スルホン酸基を有する有機-シリカ複合膜の製造方法である。

【0015】

また、本発明は、アミノ基を有するアルコキシシラン化合物に、分子内に2つ以上のエポキシ基を有する化合物を反応させて得られる二級または三級アミン誘導体と、環状スルトンとを反応させてスルホン酸誘導体を得る工程、前記スルホン酸誘導体を縮合反応させる工程、を含むことを特徴とする、スルホン酸基を有する有機-シリカ複合膜の製造方法である。

【0016】

さらに、本発明は、エポキシ基を有するアルコキシシラン化合物に、アミン価（分子内のアミノ基由来の活性水素数）が2以上のアミン化合物を反応させて得られる二級または三級アミン誘導体と、環状スルトンとを反応させてスルホン酸誘導体を得る工程、前記ス

ルホン酸誘導体を縮合反応させる工程、を含むことを特徴とする、スルホン酸基を有する有機-シリカ複合膜の製造方法である。

【0017】

また、本発明は、アミノ基を有するアルコキシシラン化合物に、エポキシ基を有するアルコキシシラン化合物を反応させて得られる二級または三級アミン誘導体と、環状スルトンとを反応させてスルホン酸誘導体を得る工程、前記スルホン酸誘導体を縮合反応させる工程、を含むことを特徴とする、スルホン酸基を有する有機-シリカ複合膜の製造方法である。

【0018】

さらに、本発明は、環状スルトンを反応させることにより生成したスルホン酸誘導体の自らのスルホン酸基の触媒作用により、前記スルホン酸誘導体のアルコキシシラン部分の縮合反応が進行することを特徴とする、スルホン酸基を有する有機-シリカ複合膜の製造方法である。

【0019】

また、本発明は、前記スルホン酸誘導体を得る工程および前記縮合反応工程が、同時に進行することを特徴とする、スルホン酸基を有する有機-シリカ複合膜の製造方法である。

【0020】

さらに、本発明は、前記縮合反応工程が、エポキシ基およびアミノ基との反応性を有しない金属アルコキシドの存在下で行われることを特徴とする、スルホン酸基を有する有機-シリカ複合膜の製造方法である。

【0021】

また、本発明は、前記縮合反応工程が、金属酸化物の存在下で行われることを特徴とする、スルホン酸基を有する有機-シリカ複合膜の製造方法である。

【0022】

さらに、本発明は、前記縮合反応工程が、酸またはアルカリの存在下で行われることを特徴とする、スルホン酸基を有する有機-シリカ複合膜の製造方法である。

【0023】

また、本発明は、前記縮合反応工程が、水蒸気、酸性ガス若しくは塩基性ガス雰囲気下、および／または減圧下で行われる、スルホン酸基を有する有機-シリカ複合膜の製造方法である。

【0024】

さらに、本発明は、上記いずれかに記載の製造方法により得られる有機-シリカ複合膜である。

【0025】

また、本発明は、上記に記載の複合膜を、無機酸および／または有機酸を含む溶媒中に浸漬することを特徴とする、複合膜中に遊離のスルホン酸基を有する有機-シリカ複合膜の製造方法である。

【0026】

さらに、本発明は、上記に記載の複合膜を、メチル硫酸、ジメチル硫酸、炭素原子数1～10のハロゲン化アルキル、および炭素原子数1～10のハロゲン化アリルからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む溶媒中に浸漬することを特徴とする、複合膜中に遊離のスルホン酸基を有する有機-シリカ複合膜の製造方法である。

【0027】

また、本発明は、上記に記載の製造方法により得られる有機-シリカ複合膜である。

【0028】

さらに、本発明は、上記に記載の有機-シリカ複合膜を含むことを特徴とする電解質膜である。

【0029】

また、本発明は、上記に記載の有機-シリカ複合膜を、リチウムイオンを含む溶媒に浸

蹟することにより得られる電解質膜である。

【0030】

さらに、本発明は、上記に記載の電解質膜を備えることを特徴とする電気化学デバイスである。

【0031】

また、本発明は、上記に記載の有機-シリカ複合膜を備えることを特徴とする膜輸送デバイスである。

【0032】

さらに、本発明は、上記に記載の有機-シリカ複合膜を備えることを特徴とする膜反応デバイスである。

【0033】

本明細書で示された、これらの複合膜および電解質膜のその他の特長として、原料成分や添加物成分を適切に選ぶことにより、膜中に三次元的な架橋構造を導入できるため、水、アルコール、非プロトン性極性溶媒あるいは補助電解質液等を含浸させたときの膨潤が抑制され、また、膜の骨格構造中に共有結合によってハロゲン元素を導入していないため製造過程および使用後の廃棄の際の環境負荷の低減にも寄与する複合膜および電解質膜を提供することが出来る。

【発明の効果】

【0034】

本発明は、アミンと環状スルトンの反応により生成したスルホン酸によって自己触媒的にアルコキシシランが縮合するゾル-ゲル反応系によって提供される、新規なスルホン酸基を有する有機-シリカ複合膜に関するものであり、原料組成を制御することにより、ゲル状から自立性のしなやか且つ丈夫な膜まで様々な性状の該有機-シリカ複合膜を得ることが可能となる。この有機-シリカ複合膜は、電解質膜としての特性を示すことから、電気化学デバイスへの応用が可能である。さらにスルホン酸基やアミンを有することから、特定の化学物質の選択的な膜中への取り込みが期待され、他の金属種を混ぜることにより触媒活性等の機能性も付与でき、膜輸送デバイスまたは膜反応デバイスへの応用が期待される。

【発明を実施するための最良の形態】

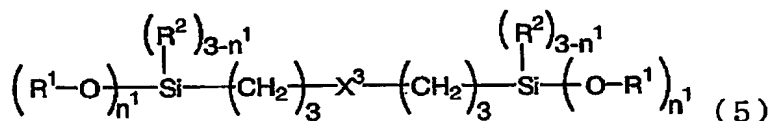
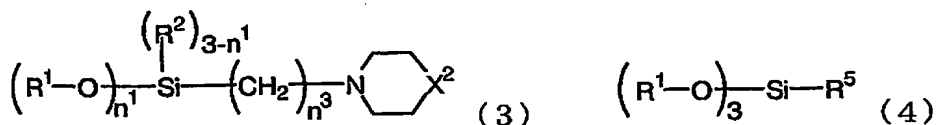
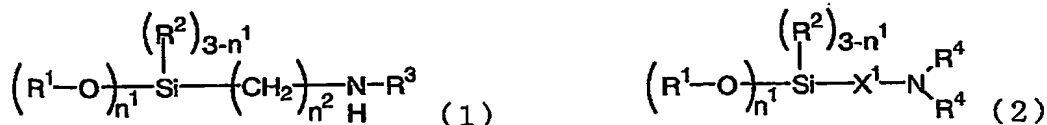
【0035】

以下に本発明をさらに詳細に説明する。

本発明に使用されるアミノ基を有するアルコキシシラン化合物は、分子内に一級、二級または三級のアミノ基を1または複数有して、環状スルトンと反応してスルホン酸基を誘導でき、目的の電気化学デバイス、膜輸送デバイス、または膜反応デバイスに用いるのに十分なイオン伝導性、物質の吸着や透過性、反応性、使用環境に耐えうる熱的特性・機械的特性を提供できれば特に制限はないが、具体的には以下の一般式(1)～(5)で例示されたものが使用可能である。

【0036】

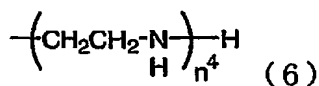
【化18】



(式中、 R^1 はメチル基、またはエチル基を、 R^2 は水素原子、メチル基、またはエチル基を、 R^3 は水素原子、メチル基、エチル基、アリル基、フェニル基、または下記一般式(6)で示される有機基を、 R^4 はメチル基、エチル基、またはヒドロキシエチル基を、 R^5 は3-(N-フェニルアミノ)プロピル基、3-(4,5-ジヒドロイミダゾリル)プロピル基、または2-[N-(2-アミノエチル)アミノメチルフェニル]エチル基を、 X^1 は炭素原子数1~6の二価のアルキレンを、 X^2 は二価の有機基であるメチレン、酸素、または二級アミンを、 X^3 は-NH-または-NHCH₂CH₂NH-で表される二価の有機基を、 n^1 は1~3の整数を、 n^2 は1~6の整数を、 n^3 は1~3の整数を、それぞれ示す。)

【0037】

【化19】



(式中、 n^4 は0~2の整数を示す。)

【0038】

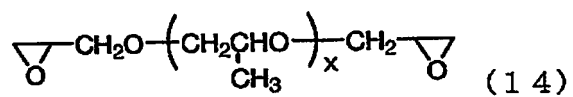
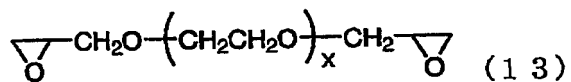
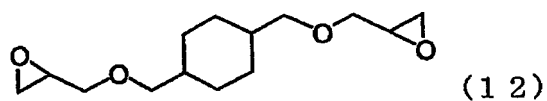
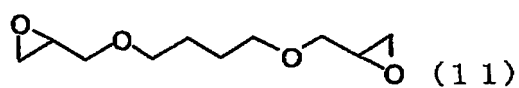
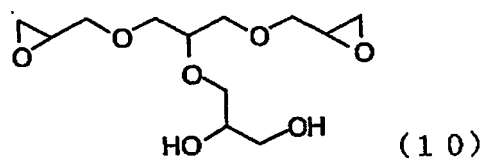
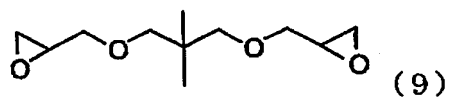
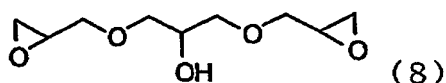
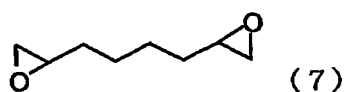
アルコキシシラン化合物におけるアルコキシ基の炭素原子数としては、ゾルーゲル反応が進行するものであれば特に制限はないが、炭素原子数1または2のものが、製膜する際の膜の収縮を少なくするために望ましい。また、アミノ基を有するアルコキシシラン化合物を2種類以上混合して使用しても良い。

【0039】

本発明で使用される分子内に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を適切に選ぶことにより、ゾルーゲル反応進行時に膜の収縮を低減し、製膜性を向上させ、膜の柔軟性や親水性、膜内の物質の透過性を制御することが可能である。使用できる該エポキシ化合物は、目的の電気化学デバイス、膜輸送デバイス、または膜反応デバイスに用いるのに十分なイオン伝導性、物質の吸着や透過性、反応性、使用環境に耐えうる熱的特性・機械的特性を提供できれば特に制限はないが、具体的には以下の一般式(7)~(28)で例示されたものが本発明において使用可能である。

【0040】

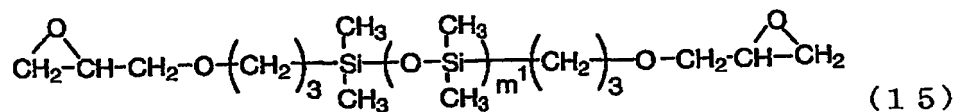
【化 20】



(式中、x は 1 ～ 1000 の整数を示す。)

【0041】

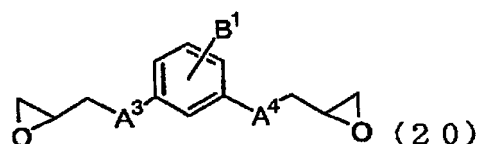
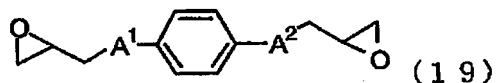
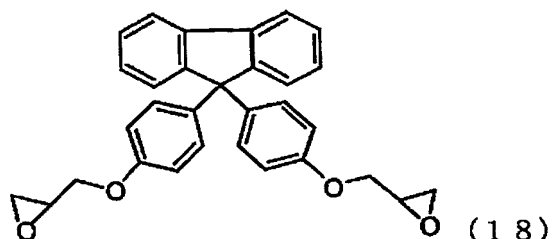
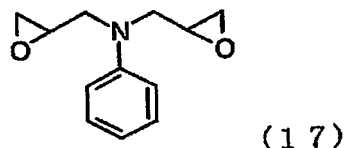
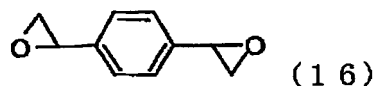
【化 21】



(式中、 m^1 は 1 ～ 100 の整数を示す。)

【0042】

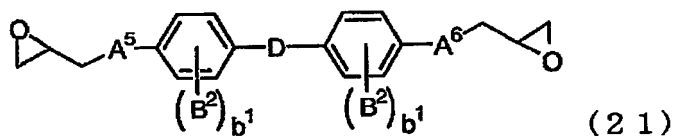
【化 2 2】



(式中、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-NHC(=O)O-$ または $-OC(=O)O-$ から選ばれる2価の連結基を、 B^1 は $-H$ 、 $-CH_3$ または $-OCH_3$ のいずれかの置換基を示す。)

【0043】

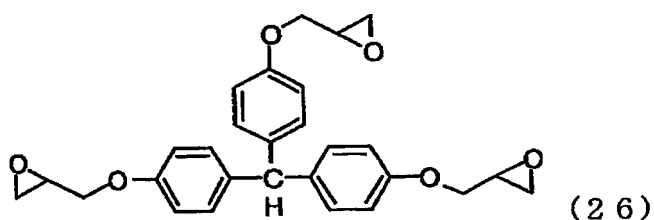
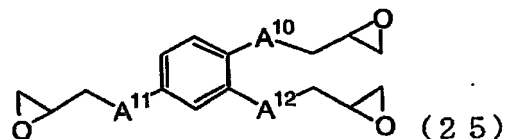
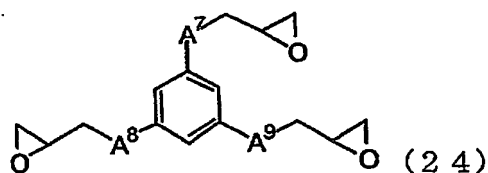
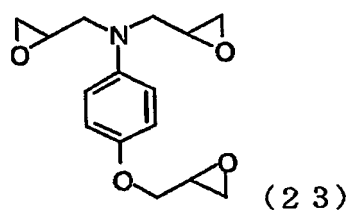
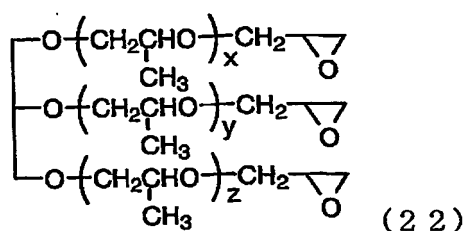
【化 2 3】



(式中、 A^5 、 A^6 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-NHC(=O)O-$ または $-OC(=O)O-$ から選ばれる2価の連結基を、 B^2 は $-H$ 、 $-CH_3$ または $-OCH_3$ のいずれかの置換基を、 b^1 は0~4の整数を、 D は単結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-NHC(=O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C(CN)=N-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ または一般式 $-O-(CH_2)_m-O-$ 、 $-O-(CH_2CH_2O)_n-$ (m は2~12の整数を、 n は1~5の整数を示す。)のいずれかの2価の連結基を示す。)

【0044】

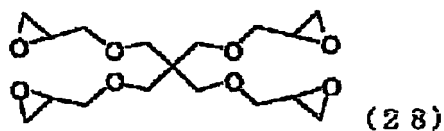
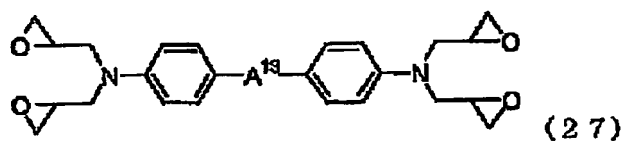
【化 2 4】



(式中、 x 、 y 、 z は、それぞれ独立に1~20の整数を、 A^7 、 A^8 、 A^9 は、それぞれ独立に、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})\text{O}-$ または $-\text{OC}(=\text{O})\text{O}-$ から選ばれる2価の連結基を、 A^{10} 、 A^{11} 、 A^{12} は、それぞれ独立に $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})\text{O}-$ または $-\text{OC}(=\text{O})\text{O}-$ から選ばれる2価の連結基を示す。)

【0045】

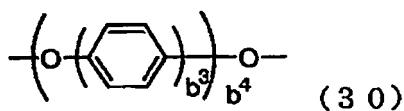
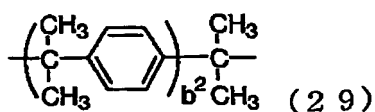
【化 2 5】



(式中、 A^{13} はメチレンまたは一般式(29)、(30)で示される連結基を示す。)

【0046】

【化 2 6】



(式中、 b^2 は0～4の整数を、 b^3 は1～3の整数を、 b^4 は0～2の整数を示す。)

【0047】

これらのうち、一般式(7)～(15)で示されるエポキシ化合物は、本発明において柔軟且つしなやかな有機-シリカ複合膜を提供するために好適に用いられる成分として例示される。また、一般式(16)～(21)で示されるエポキシ化合物は、本発明において耐熱性に優れた有機-シリカ複合膜を提供するために好適に用いられる成分として例示される。さらに、一般式(22)～(28)で示されるエポキシ化合物は、本発明において機械的強度に優れた有機-シリカ複合膜を提供するために好適に用いられる成分として例示される。

【0048】

有機-シリカ複合膜のイオン伝導性、耐熱性、機械的特性および生産性を制御するために、例えば(7)～(28)で示される多官能性エポキシ化合物を2種類以上同時に用いても良い。

【0049】

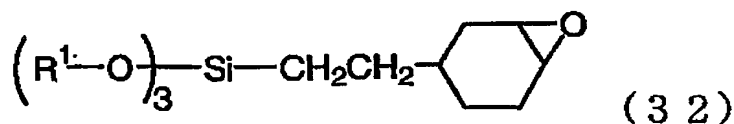
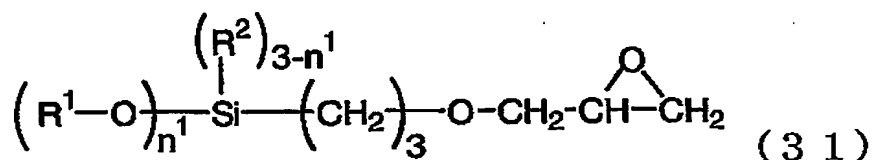
また、多価のエポキシ化合物として、例えば特開昭61-247720号公報、特開昭61-246219号公報、特開昭63-10613号公報などで示された多官能型エポキシ樹脂を、単独あるいは一般式(7)～(28)に例示したようなエポキシ化合物と合わせて用いても、本発明の有機-シリカ複合膜を得ることができる。

【0050】

本発明で使用するエポキシ基を有するアルコキシシラン化合物は、目的の電気化学デバイス、膜輸送デバイス、または膜反応デバイスに用いるのに十分なイオン伝導性、物質の吸着や透過性、反応性、使用環境に耐えうる熱的特性・機械的特性を提供できれば特に制限はないが、具体的には、例えば、一般式(31)または(32)で示されるエポキシ化合物が本発明において好適に用いられる。そして、一般式(31)、(32)で示されるエポキシ化合物は、単独あるいは2つを組み合わせ用いてもよい。

【0051】

【化27】



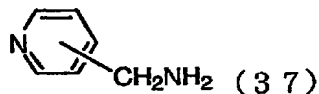
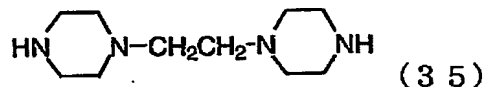
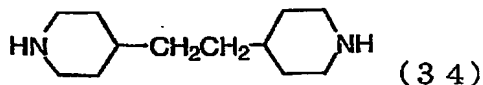
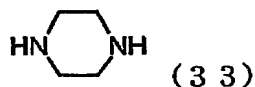
(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立にメチル基またはエチル基を、 n^1 は1～3の整数を示す。)

【0052】

本発明で使用するアミン価(一分子中に含まれるアミノ基由来の水素原子数)が2以上のアミン化合物は、エポキシ基および環状スルホンと反応し、それにより誘導される該有機-シリカ複合膜が目的の電気化学デバイス、膜輸送デバイス、または膜反応デバイスに用いるのに十分なイオン伝導性、物質の吸着や透過性、反応性、使用環境に耐えうる熱的特性・機械的特性を提供できれば特に制限はないが、具体的には次に例示された一般式(33)～(51)のものが本発明において使用可能である。

【0053】

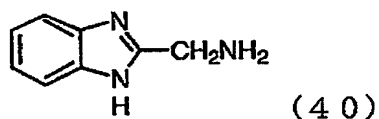
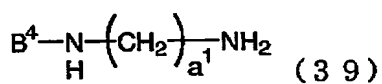
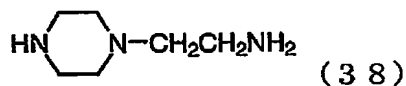
【化28】



(式中、 B^3 は、炭素原子数2～18の炭化水素基または炭化水素鎖中に1つ以上のエーテル結合を有する基を示す。)

【0054】

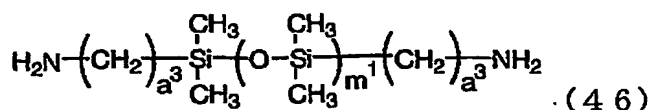
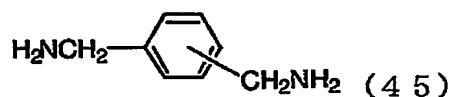
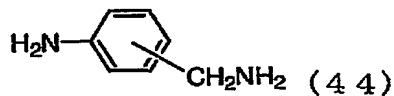
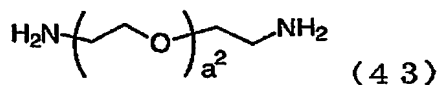
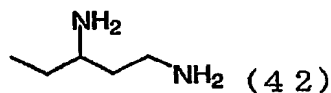
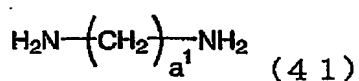
【化29】



(式中、 a^1 は2～18の整数を、 B^4 は、炭素原子数1～18の炭化水素基あるいは炭化水素鎖中に1つ以上のエーテル結合を有する基を示す。)

【0055】

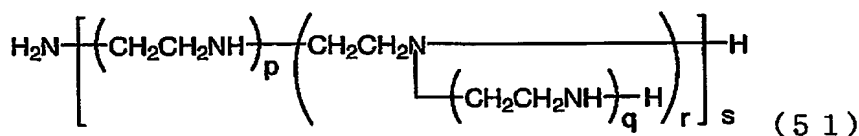
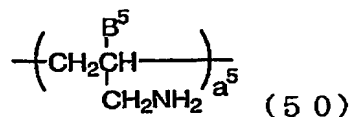
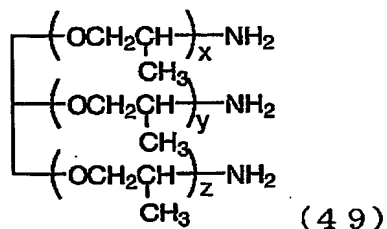
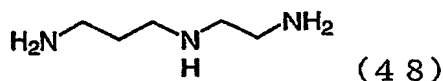
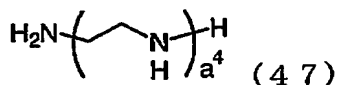
【化30】



(式中、 a^1 は2～18の整数を、 a^2 は1～10000の整数を、 m^1 は1～100の整数を、 a^3 は3～18の整数を示す。)

【0056】

【化31】



(式中、 a^4 は2～100の整数を、 x 、 y 、 z は、それぞれ独立に1～20の整数を、 a^5 は2～1000の整数を、 B^5 は水素またはメチル基を、 p 、 q 、 r 、 s は、それぞれ独立に1～20の整数を示す。)

【0057】

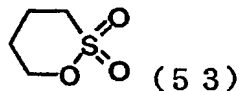
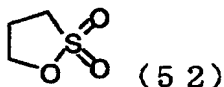
また、電解質膜のイオン伝導性、耐熱性、機械的特性および生産性を制御するために、例えば一般式(33)～(51)で示されるアミン化合物を2種類以上同時に用いても良い。

【0058】

本発明で使用される環状スルトン(環状スルホン酸エステル)はアミンとの反応により、該複合膜中に共有結合によって導入され、さらに目的の電気化学デバイス、膜輸送デバイス、または膜反応デバイスに用いるのに十分なイオン伝導性、物質の吸着や透過性、反応性、使用環境に耐えうる熱的特性・機械的特性を提供できれば特に制限はないが、具体的には実用上入手の容易な一般式(52)および(53)で例示されるものが本発明において使用可能である。そして、一般式(52)、(53)の環状スルトンは、単独あるいは2つを組み合わせ用いてもよい。

【0059】

【化32】



【0060】

アミン化合物と環状スルトン、エポキシ化合物とアミン化合物との反応、およびそれらに続く縮合反応(ゾルーゲル反応)は、一般に均一に反応を進行させるために有機溶媒を適宜用いることができる。この際、有機溶媒としては、溶媒がエポキシ化合物と反応したり、アミンの求核性を著しく低下させたり、環状スルトンと反応したり、あるいは製膜後の形状に悪影響を与えたりしないものであれば特に制限はなく、例えば、 n -ヘキサン、シクロヘキサン、 n -ヘプタン、 n -オクタン、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ベンゼン、トルエン、キシレン、アニソール、メタノール、エタノール、イソプロパノール

ル、ブタノール、エチレングリコール、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリジノン、ジメチルスルホキシドなどが使用できる。また、必要に応じてこれらの有機溶媒を2種類以上混合して使用したり、さらに水を加えて使用することもできる。反応を進行させるうえでは、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどハロゲン元素を含む有機溶媒を用いることもできるが、本発明の課題の一つである「環境負荷が小さい」という点から、本発明の実施形態として望ましくない。しかし、環境への漏洩の可能性を比較的少ないエネルギー投入で忌避し得ると判断できれば、そのかぎりではない。

【0061】

次に本発明の有機-シリカ複合膜の製造方法について説明する。

環状スルトンを反応系中に投入すると、アミノ基との反応によりスルホン酸基を誘導することができ、また、そのスルホン酸基が触媒として作用して、縮合反応（ゾルーゲル反応）が進行することとなる。原料化合物や溶媒、基質の濃度、温度等により縮合反応（ゾルーゲル反応）の速度は大きく異なるが、概ね数分から数時間でゲル化が顕著になるように反応条件を設定し、反応溶液が流動性を有する状態で溶媒キャスト法、スピンコート法、転写法、印刷法等による方法で膜状に成形した後、加熱または減圧等の方法で縮合による脱離成分、溶媒等を除去してスルホン酸基を有する有機-シリカ複合膜を得ることができる。

【0062】

例えば、アミノ基を有するアルコキシシラン化合物と環状スルトンとを反応させる場合は、アミン価に対して、10～100%当量の環状スルトンを添加し、0～150℃、好ましくは20～120℃において、数分から数時間攪拌することによりアルコキシシラン化合物にスルホン酸基を導入することができる。そして、上記の反応物がゲル化、固化、若しくは析出物が生じる前に、製膜し、アルコキシシランの縮合反応（ゾルーゲル反応）をさせることにより、本発明の有機-シリカ複合膜を得ることができる。この場合に使用する反応溶液の濃度としては、溶液を均一に攪拌できるものであれば特に制限はないが、通常基質に対して0.1～1.0 mol/L程度である。また、製膜に支障がなければ、溶媒を用いなくてもよい。

【0063】

また、アミノ基を有するアルコキシシラン化合物に分子内に2つ以上のエポキシ基を有する化合物を反応させて二級または三級アミン誘導体を得る場合、エポキシ基を有するアルコキシシラン化合物にアミン価が2以上のアミン化合物を反応させて二級または三級アミン誘導体を得る場合、または、アミノ基を有するアルコキシシラン化合物にエポキシ基を有するアルコキシシラン化合物を反応させて二級または三級アミン誘導体を得る場合は、通常、アミン価に対して、10～90%当量のエポキシ化合物を添加し、溶媒を用いてこれらの化合物を均一に溶解、混合して、0～150℃、好ましくは20～120℃において、数分から数十時間攪拌してエポキシ化合物の硬化反応を行う。そして、次に、溶液がゲル化、固化、若しくは析出物が生じる前に、残存するアミン価に対して、10～100%当量の環状スルトンを添加する。そして、20～150℃において、数分から数時間攪拌し、溶液がゲル化、固化、若しくは析出物が生じる前に、製膜し、アルコキシシランの縮合反応（ゾルーゲル反応）をさせることにより、本発明の有機-シリカ複合膜を得ることができる。この場合、2種以上のアミン化合物および/または2種以上のエポキシ化合物を用いることもでき、それらを同時または各々の成分ごとに混合することもできる。また、この場合に使用する反応溶液の濃度としては、溶液を均一に攪拌できるものであれば特に制限はないが、通常基質に対して0.1～1.0 mol/L程度である。また、製膜に支障がなければ、溶媒を用いなくてもよい。

【0064】

なお、本発明において、環状スルトンを用いてスルホン酸基を導入する工程と、その後

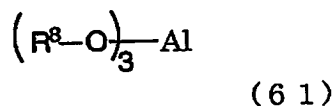
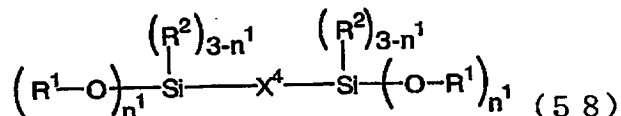
の縮合反応させる工程とは、必ずしも明確に区別する必要はなく、スルホン酸基を導入する工程と、縮合反応が同時に進行するものも、本発明の製造方法に含まれるものとする。

【0065】

本発明のスルホン酸基を有する有機-シリカ複合膜の機械強度または耐熱性等を改善するために、あるいは該有機-シリカ複合膜に触媒能等の機能を付与するために、いわゆる共ゾルーゲル反応による縮合反応を行う際に、金属アルコキシドをさらに用いてもよい。用いる金属アルコキシドは、一般式(1)～(5)、(31)、および(32)に例示したアミノ基あるいはエポキシ基を有するアルコキシシラン化合物と単独では反応せず、環状スルトンとアミンとの反応により生じたスルホン酸基の存在化、共ゾルーゲル反応することが可能で、その結果目的の電気化学デバイス、膜輸送デバイス、または膜反応デバイスに用いるのに十分なイオン伝導性、物質の吸着や透過性、反応性、使用環境に耐えうる熱的特性・機械的特性を提供できれば特に制限はないが、具体的には次に例示された、一般式(54)～(58)のものが本発明において使用可能である。

【0066】

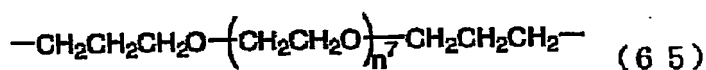
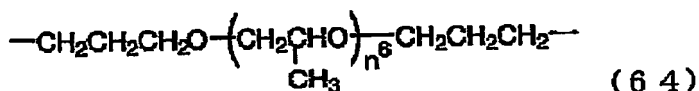
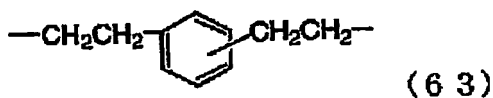
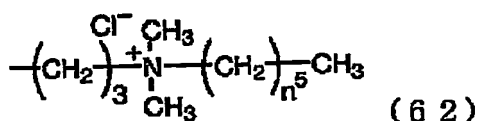
【化33】



(式中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立にメチル基あるいはエチル基を、 R^6 は炭素原子数1～18のアルキル基またはアルケニル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、シクロヘキシル基、2-(3-シクロヘキセニル)エチル基、3-シクロペンタジエニルプロピル基、フェニル基、トルイル基、または下記一般式(62)に示す4級アンモニウム基を有する一価の有機基を、 R^7 は炭素原子数5または6のシクロアルキル基またはシム基を有する一価の有機基を、 R^8 は炭素原子数1～4のアルキル基またはアルケニル基を、 X^4 は単結合、酸素、炭素原子数1～9のアルキレン基、ビニレン基、下記一般式(63)～(65)に示す二価の有機基を、 n^1 は1～3の整数を示す。)

【0067】

【化 3 4】



(式中、 n^5 は0～13の整数を、 n^6 は1～10の整数を、 n^7 は0～20の整数を示す。)

【0068】

ここで、一般式(54)～(58)の化合物は金属元素としてケイ素を含む金属アルコキシドであり、様々な有機基、官能基を有するアルコキシシラン化合物が市販されているので、膜の機能や性状を制御するのに都合が良い。勿論、アルケン誘導体とヒドロシリル水を有するアルコキシシラン化合物とのヒドロシリル化反応など公知の方法を用いて対応するアルコキシシラン化合物を合成して用いても良い。本発明で使用されるケイ素以外の金属を含む金属アルコキシドとしては、例えば、ホウ素、アルミニウム、リン、チタン、バナジウム、ニッケル、亜鉛、ゲルマニウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、スズ、アンチモン、タンタルまたはタングステンの炭素原子数1～4のアルコキシドが使用可能であり、例えば、一般式(59)～(61)に示されるものを例示することができる。

そして、これらの金属アルコキシドは、単独であるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0069】

この場合に添加する金属アルコキシドの量としては、所望の機械強度または耐熱性、触媒能等が得られるものであれば特に制限はないが、通常、最終的に得られる有機—シリカ複合膜に対して、1～50重量%添加される。

【0070】

本発明のスルホン酸基を有する有機—シリカ複合膜の機械強度または耐熱性等を改善させるために、あるいは該有機—シリカ複合膜に触媒能等の機能を付与するために、金属酸化物を存在させてアルコキシシラン誘導体の縮合反応(ゾルーゲル反応)を行ってもよい。これにより、金属酸化物が、マトリックス中に固定されることとなる。用いる金属酸化物は、それを用いてなる該有機—シリカ複合膜が目的の電気化学デバイス、膜輸送デバイス、または膜反応デバイスに用いるのに十分なイオン伝導性、物質の吸着や透過性、反応性、使用環境に耐えうる熱的特性・機械的特性を提供できれば特に制限はないが、例えば、アルミニウム、カルシウム、チタン、バナジウム、亜鉛、ゲルマニウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、スズ、アンチモン、バリウム、タンタルまたはタングステンの酸化物が使用可能である。

そして、これらの金属酸化物は、単独であるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0071】

この場合に添加する金属酸化物の量としては、所望の機械強度または耐熱性、触媒能等が得られるものであれば特に制限はないが、通常、最終的に得られる有機—シリカ複合膜に対して、1～50重量%添加される。

【0072】

また、本発明の有機—シリカ複合膜の製造方法において、縮合反応工程に、酸またはアルカリを存在させることにより、縮合反応の進行を促進することができる。ここで用いられる酸またはアルカリとしては、縮合反応の進行を促進するものであれば特に制限はないが、例えば、塩酸、臭酸、ヨウ化水素、硫酸、硝酸、リン酸、トリフルオロ酢酸、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化カルシウム、水酸化セシウム等を挙げることができる。この場合に添加する酸またはアルカリの量としては、縮合反応の進行を促進するものであれば特に制限はないが、通常、反応溶液に対して、加えた環状スルトンに対し、1～120mol%添加される。

【0073】

さらに、本発明の有機—シリカ複合膜の製造方法において、縮合反応工程を水蒸気、酸性ガス若しくは塩基性ガス雰囲気下、および／または減圧下で行うことにより、縮合反応の進行を促進することができる。ここで用いられる酸性ガスまたは塩基性ガスとしては、縮合反応の進行を促進するものであれば特に制限はないが、例えば、塩化水素、臭化水素、アンモニア、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン等を挙げることができる。この場合に用いる水蒸気、酸性ガスまたは塩基性ガスの濃度としては、縮合反応の進行を促進するものであれば特に制限はないが、通常、反応雰囲気中、分圧が0.1MPa～100Paとなるように調製される。また、減圧の度合いとしては、例えば、0.1MPa～0.1Paとすることができる。

【0074】

本発明で得られるスルホン酸基を有する有機—シリカ複合膜において、膜中のスルホン酸基とアミン残基が強く相互作用し、用途によっては十分な電解質特性を得られない場合もある。これはスルホン酸由来のプロトンがアミン残基に配位したり、3級アミンに環状スルトンが反応した場合のベタイン構造が影響している。そこで該有機—シリカ複合膜を硫酸等を含む溶液で処理することにより、スルホン酸イオンを遊離のスルホン酸へ変換することによって電解質特性、分子認識能、触媒作用等を向上させることができる。このスルホン酸イオンから遊離のスルホン酸への変換率としては、特定の用途において十分なデバイス特性を発現できれば特に制限はない。この変換処理剤は、膜中に遊離のスルホン酸基を生成できれば特に制限はないが、硫酸、硝酸、塩酸、臭化水素、ヨウ化水素、リン酸などの無機酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、フルオロ酢酸、クロロ酢酸、プロモ酢酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸などの有機酸、またはメチル硫酸、ジメチル硫酸、炭素原子数1～10のハロゲン化アルキル、炭素原子数1～10のハロゲン化アリールなどの化合物を用いることができるが、取り扱いの容易さ、安価である点を考慮すると硫酸または塩酸を用いるのが望ましい。このときの溶媒は、膜を傷めずに変換処理剤が作用できれば特に制限はないが、水、炭素原子数1～4のアルコール、酢酸、アセトン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリジノン、ジメチルスルホキシドなどを単独で、あるいはこれらを2種類以上混合して用いることができる。変換処理は変換処理剤を上記溶媒に混合した溶液に膜を接触できれば特に制限なく、処理温度は例えば0～150℃程度の範囲で溶媒の種類に応じて、また膜への影響を考慮して決めればよい。

【0075】

本発明で得られるスルホン酸基を有する有機—シリカ複合膜は、そのまま電解質膜として用いることができる。さらに、これにリチウムイオンをドーピングすることによって、リチウムイオン二次電池用の電解質膜としても用いることができるようになる。実用的なリチウムイオン輸率を実現するには、該有機—シリカ複合膜を合成する際に用いるエポキシ化

合物、アミン化合物またはアルコキシシラン化合物として、エーテル結合を多数含むものを用い、該有機—シリカ複合膜の性状としては柔軟なゲル状電解質となるように、組成を制御すればよい。リチウムイオンのドーピング方法としては、例えば「高密度リチウム二次電池」(1998年、テクノシステムズ)などに記載の公知の方法を用いればよい。例えば、リチウムイオンを含む溶媒に、該有機—シリカ複合膜を浸漬することによりリチウムイオンをドーピングすることができ、これにより電解質膜を得ることができる。ドーピングするリチウムイオンの量としては、所望の輸率を得られるように適宜決められるが、通常、有機—シリカ複合膜に対して、0.1~10重量%である。

【0076】

膜中からの不純物等の溶離が電気デバイスの性能に悪影響を及ぼす恐れがある場合には、該有機—シリカ複合膜を洗浄してその用途に供することができる。前述の遊離のスルホン酸を生成させるための変換処理をそのまま洗浄処理として利用することが可能であり、あるいは水、炭素原子数1~4のアルコール、アセトン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどの溶媒に浸漬して不純物等を溶出させることが可能である。その上でさらに有機—シリカ複合膜を蒸留水で数時間から数日浸漬処理して、洗浄を完結することが望ましい。

【0077】

本発明により得られる有機—シリカ複合膜の熱分解温度としては、200~350℃のものが一般的であり、好ましくは230~320℃である。なお、本明細書において熱分解温度とは、空气中で10℃/分の速度で昇温した場合に、5%の重量減少が起こる温度をいう。

【0078】

本発明の電解質膜を用いることにより、種々の電気化学デバイスを製造することができる。本発明の電気化学デバイスとしては、例えば、電気脱塩式純水製造装置、二次電池、燃料電池、湿度センサー、イオンセンサー、ガスセンサー、エレクトロクロミック素子、デシカント剤等を挙げることができる。

【0079】

また、本発明の有機—シリカ複合膜を用いることにより、種々の膜輸送デバイスまたは膜反応デバイスを製造することができる。本発明の膜輸送デバイスとしては、例えば、液体分離膜、気体分離膜等を挙げることができる。また、本発明の膜反応デバイスとしては、例えば、膜反応装置、膜触媒等を挙げることができる。

【実施例】

【0080】

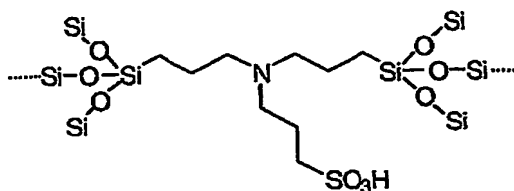
次に本発明の実施例を例示してさらに詳しく説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

<実施例1>

ピス(トリメトキシシリルプロピル)アミン1.7g(5.0mmol)をナスフラスコに量り取り、アルゴン雰囲気下、メタノール5.0mlを加えた。室温にて1,3-プロパンスルホン0.44ml(5.0mmol)を加え、2時間攪拌した。その後、恒温槽中に水平に設置した5cm×5cmのテフロンシート上に反応溶液を流延した。60℃にて12時間熱処理したところ丈夫な膜が得られた。IR測定を行ったところ、1146 cm^{-1} および1041 cm^{-1} にスルホン酸に由来する吸収ピークが、さらに、1100 cm^{-1} 付近(スルホン酸基に由来する1146 cm^{-1} の吸収ピークの肩ピークとして)にシロキサン結合に由来する吸収ピークが観察されたことから、ゾル—ゲル反応が進行し、スルホン酸基が導入された構造体が形成されたことを確認した。生成物の熱分解温度は、309℃であった。生成物の予想される構造式は、以下の通りである。

【0081】

【化35】



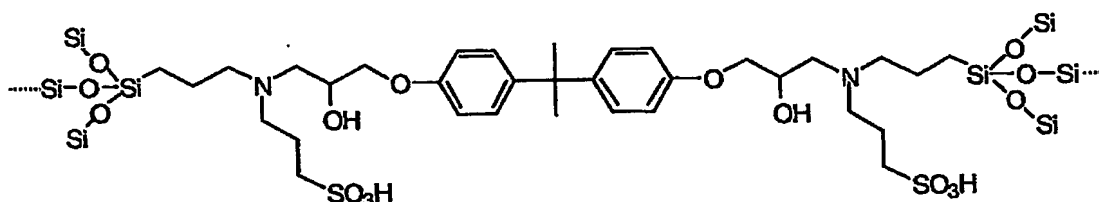
【0082】

<実施例2>

2, 2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン0.85g(2.5mmol)をナスフラスコに量り取り、アルゴン雰囲気下、N, N-ジメチルホルムアミド(以下「DMF」という。)を7.5ml加えた。3-アミノプロピルトリメトキシシラン0.87ml(5.0mmol)を溶液に加え、オイルバス中60℃に加熱し2時間攪拌した。その後、80℃にてさらに2時間攪拌した。反応液に1, 3-プロパンスルトン0.44ml(5.0mmol)を加え30分攪拌した。その後、恒温槽中に水平に設置した5cm×5cmのテフロンシート上に反応溶液4.0mlを流延した。60℃にて12時間熱処理したところ柔軟な膜が得られた。IR測定を行ったところ、エポキシ環に由来する 3057 cm^{-1} および 829 cm^{-1} の吸収ピークおよび、アミノ基に由来する 3300 cm^{-1} 付近および 1574 cm^{-1} の吸収ピークがそれぞれ消失し、 1150 cm^{-1} 付近(エーテル結合に由来する 1185 cm^{-1} の吸収ピークの肩ピークとして)および、 1039 cm^{-1} にスルホン酸に由来する吸収ピークが、さらに、 1100 cm^{-1} 付近(エーテル結合に由来する 1185 cm^{-1} の吸収ピークの肩ピークとして)にシロキサン結合に由来する吸収ピークが観察されたことから、ゾルーゲル反応が進行し、スルホン酸基が導入された構造体が形成されたことを確認した。生成物の熱分解温度は、296℃であった。生成物の予想される部分構造式は、以下の通りである。

【0083】

【化36】



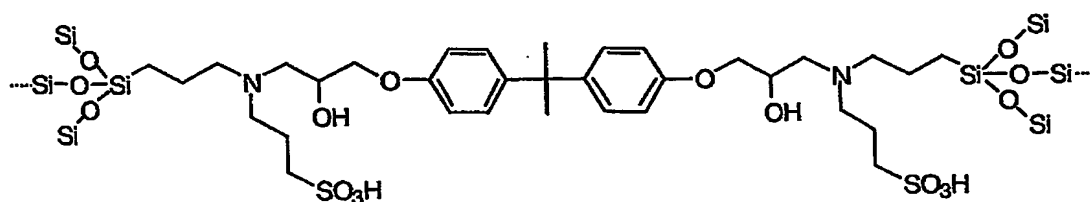
【0084】

<実施例3>

2, 2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン0.90g(2.6mmol)をナスフラスコに量り取り、アルゴン雰囲気下、エタノールを7.9ml加えた。3-アミノプロピルトリメトキシシラン0.92ml(5.3mmol)を溶液に加え、オイルバス中80℃に加熱し2時間攪拌した。反応液に1, 3-プロパンスルトン0.46ml(5.3mmol)を加え30分攪拌した。その後、恒温槽中に設置した5cm×8.5cmポリスチレンケース上に反応溶液を流延した。60℃にて12時間熱処理したところ柔軟で透明な膜が得られた。膜厚は $145\text{ }\mu\text{m}$ であった。IR測定を行ったところ、 1150 cm^{-1} 付近(エーテル結合に由来する 1185 cm^{-1} の吸収ピークの肩ピークとして)および、 1037 cm^{-1} にスルホン酸に由来する吸収ピークが、さらに、 1100 cm^{-1} 付近(エーテル結合に由来する 1185 cm^{-1} の吸収ピークの肩ピークとして)にシロキサン結合に由来する吸収ピークが観察されたことから、ゾルーゲル反応が進行し、スルホン酸基が導入された構造体が形成されたことを確認した。生成物の熱分解温度は、292℃であった。生成物の予想される部分構造式は、以下の通りである。

【0085】

【化37】



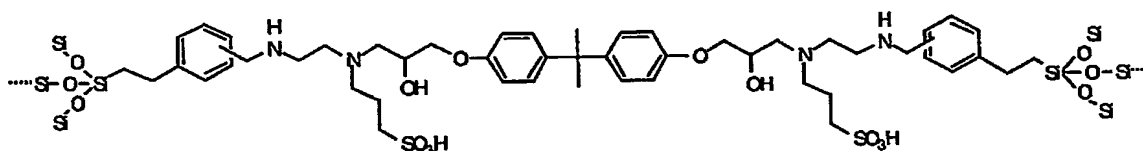
【0086】

<実施例4>

2, 2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン 0.92 g (2.7 mmol) をナスフラスコに量り取り、アルゴン雰囲気下、DMFを8.1 ml加えた。溶液に(アミノエチルアミノメチル)フェネチルトリメトキシシラン 1.6 ml (5.4 mmol) を加え、オイルバス中 80℃ に加熱し 2 時間攪拌した。反応液に 1, 3-プロパンスルクトン 0.48 ml (5.4 mmol) を加え 30 分攪拌した。その後、恒温槽中に水平に設置した 5 cm × 5 cm のテフロンシート上に反応溶液を流延した。60℃ にて 12 時間熱処理したところ柔軟な膜が得られた。IR 測定を行ったところ、1150 cm⁻¹ 付近(エーテル結合に由来する 1186 cm⁻¹ の吸収ピークの肩ピークとして) および、1038 cm⁻¹ にスルホン酸に由来する吸収ピークが、さらに、1100 cm⁻¹ 付近(エーテル結合に由来する 1185 cm⁻¹ の吸収ピークの肩ピークとして) にシロキサン結合に由来する吸収ピークが観察されたことから、ゾルーゲル反応が進行し、スルホン酸基が導入された構造体が形成されたことを確認した。生成物の熱分解温度は、273℃ であった。生成物の予想される部分構造式は、以下の通りである。

【0087】

【化38】



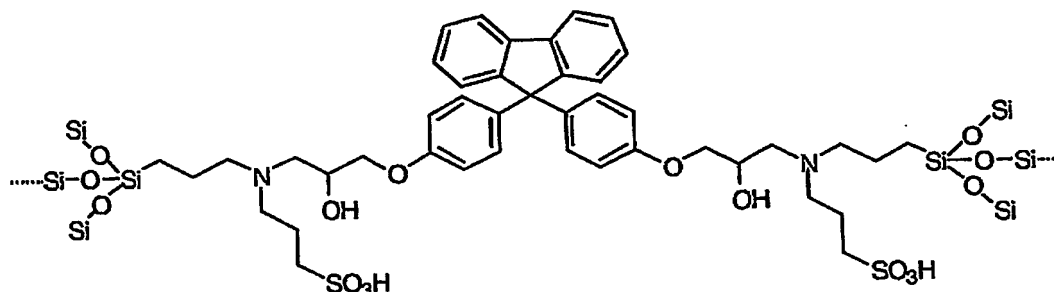
【0088】

<実施例5>

9, 9-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)フルオリン 1.2 g (2.5 mmol) をナスフラスコに量り取り、アルゴン雰囲気下、乾燥 THF 7.5 ml を加え、溶液に 3-アミノプロピルトリメトキシシラン 0.87 ml (5.0 mmol) を加え、オイルバス中 70℃ に加熱し 19 時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、さらに氷冷した。反応液に 1, 3-プロパンスルクトン 0.44 ml (5.0 mmol) を加え、15 分間攪拌した。その後、恒温槽中に設置した 5 cm × 7.5 cm のポリプロピレン容器上に反応液を流延した。60℃ にて 12 時間熱処理したところ丈夫な膜が得られた。膜厚は 131 μm であった。IR 測定を行ったところ、1150 cm⁻¹ 付近(エーテル結合に由来する 1180 cm⁻¹ の吸収ピークの肩ピークとして) および、1039 cm⁻¹ にスルホン酸に由来する吸収ピークが、さらに、1110 cm⁻¹ 付近(エーテル結合に由来する 1185 cm⁻¹ の吸収ピークの肩ピークとして) にシロキサン結合に由来する吸収ピークが観察されたことから、ゾルーゲル反応が進行し、スルホン酸基が導入された構造体が形成されたことを確認した。生成物の熱分解温度は、303℃ であった。生成物の予想される部分構造式は、以下の通りである。

【0089】

【化39】



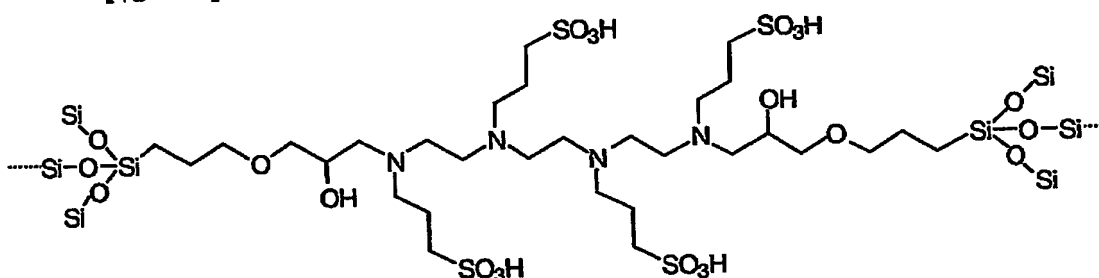
【0090】

<実施例6>

トリエチレンテトラミン0.37ml (2.5mmol) をナスフラスコに量り取り、アルゴン雰囲気下、2-プロパノール5.0mlを加えた。溶液に3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン1.1ml (5.0mmol)を加え、オイルバス中80℃に加熱し24時間攪拌した。反応液に1,3-プロパンスルトン0.88ml (10mmol)を加えて、15分間攪拌した。その後、恒温槽中に設置した5cm×8.5cmポリスチレンケース上に反応溶液を流延した。60℃にて12時間熱処理したところ柔軟で黄色の膜が得られた。膜厚は180μmであった。IR測定を行ったところ、1168cm⁻¹および1040cm⁻¹にスルホン酸に由来する吸収ピークが、さらに、1100cm⁻¹付近(エーテル結合に由来する1108cm⁻¹の吸収ピークの肩ピークとして)にシロキサン結合に由来する吸収ピークが観察されたことから、ゾル-ゲル反応が進行し、スルホン酸基が導入された構造体が形成されたことを確認した。生成物の熱分解温度は、281℃であった。生成物の予想される部分構造式は、以下の通りである。

【0091】

【化40】



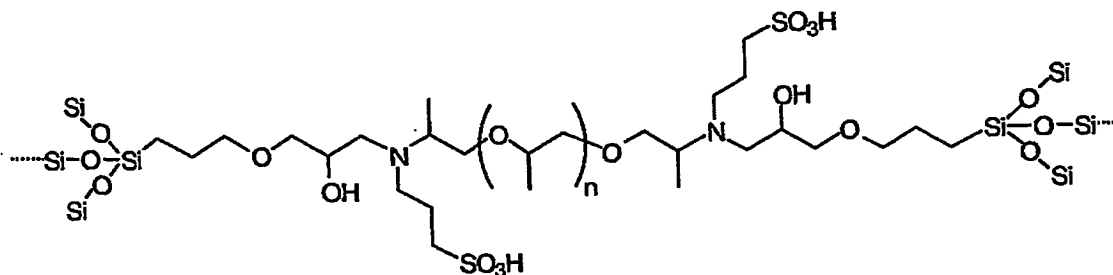
【0092】

<実施例7>

ポリ(プロピレングリコール)ビス(2-アミノプロピル)エーテル0.39ml (1.6mmol) をナスフラスコに量り取り、アルゴン雰囲気下、2-プロパノール4.8mlを加えた。溶液に3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン0.70ml (3.2mmol)を加えて、オイルバス中80℃に加熱し24時間攪拌した。反応液に1,3-プロパンスルトン0.28ml (3.2mmol)を加えて、15分間攪拌した。その後、恒温槽中に設置した5cm×8.5cmポリスチレンケース上に反応溶液を流延した。60℃にて12時間熱処理したところ柔軟で黄色の膜が得られた。膜厚は81μmであった。IR測定を行ったところ、1164cm⁻¹および1041cm⁻¹にスルホン酸に由来する吸収ピークが、さらに、1110cm⁻¹にシロキサン結合に由来する吸収ピークが観察されたことから、ゾル-ゲル反応が進行し、スルホン酸基が導入された構造体が形成されたことを確認した。生成物の熱分解温度は、270℃であった。生成物の予想される部分構造式は、以下の通りである。

【0093】

【化 4 1】



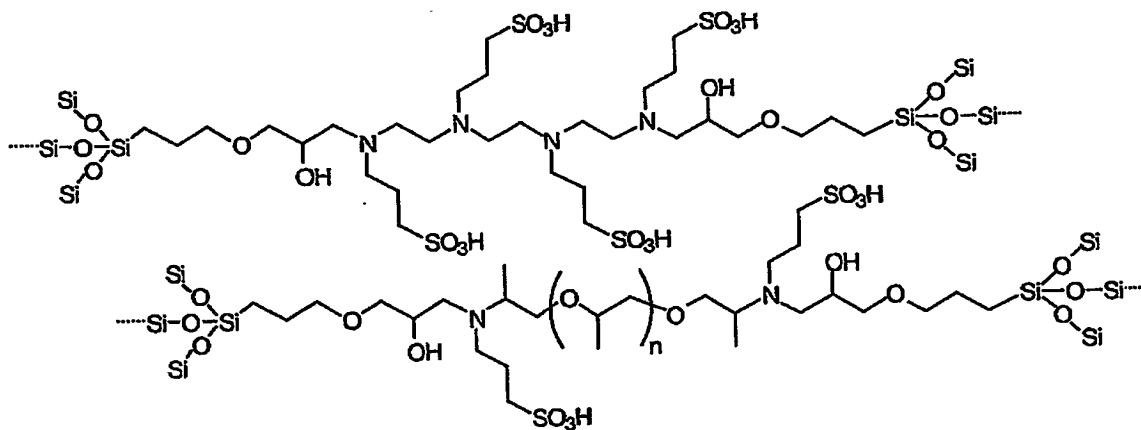
【0094】

<実施例 8>

トリエチレンテトラミン 0.37 ml (2.5 mmol) とポリ (プロピレングリコール) ビス (2-アミノプロピル) エーテル 0.39 ml (1.6 mmol) をナスフラスコに量り取り、アルゴン雰囲気下、2-プロパノール 17 ml を加えた。溶液に 3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン 1.8 ml (8.2 mmol) を加え、オイルバス中 80℃ に加熱し 24 時間攪拌した。反応液に 1, 3-プロパンスルトン 1.2 ml (13 mmol) を加え、15 分間攪拌した。その後、恒温槽中に設置した 5 cm × 8.5 cm ポリスチレンケース上に反応溶液 7.5 ml を流延した。60℃ にて 12 時間熱処理したところ柔軟で黄色の膜が得られた。IR 測定を行ったところ、 1172 cm^{-1} および 1042 cm^{-1} にスルホン酸に由来する吸収ピークが、さらに、 1094 cm^{-1} にシロキサン結合に由来する吸収ピークが観察されたことから、ゾルーゲル反応が進行し、スルホン酸基が導入された構造体が形成されたことを確認した。生成物の熱分解温度は、277℃ であった。生成物の予想される部分構造式は、以下の通りである。

【0095】

【化 4 2】



【0096】

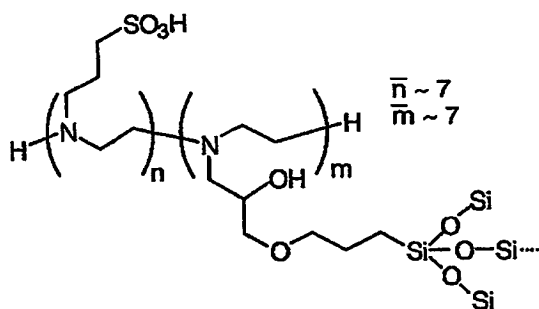
<実施例 9>

ポリエチレンジアミン 0.60 g (1.0 mmol) をナスフラスコに量り取り、アルゴン雰囲気下、2-プロパノール 15 ml を加えた。溶液に 3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン 1.5 ml (6.7 mmol) を加え、オイルバス中 80℃ に加熱し 28 時間攪拌した。その後、反応液に 1, 3-プロパンスルトン 0.61 ml (6.7 mmol) を加え、30 分間攪拌した。さらに蒸留水 0.38 ml (21 mmol) を加え、15 分間攪拌した。その後、恒温槽中に設置した 5 cm × 8.5 cm ポリスチレンケース上に反応溶液を流延した。60℃ にて 12 時間熱処理したところ柔軟で黄色の膜が得られた。膜厚は 126 μm であった。IR 測定を行ったところ、 1168 cm^{-1} および 1040 cm^{-1} にスルホン酸に由来する吸収ピークが、さらに、 1096 cm^{-1} にシロキサン結合に由来する吸収ピークが観察されたことから、ゾルーゲル反応が進行し、スルホン酸

基が導入された構造体が形成されたことを確認した。生成物の熱分解温度は、277℃であった。生成物の予想される部分構造式は、以下の通りである。

【0097】

【化43】



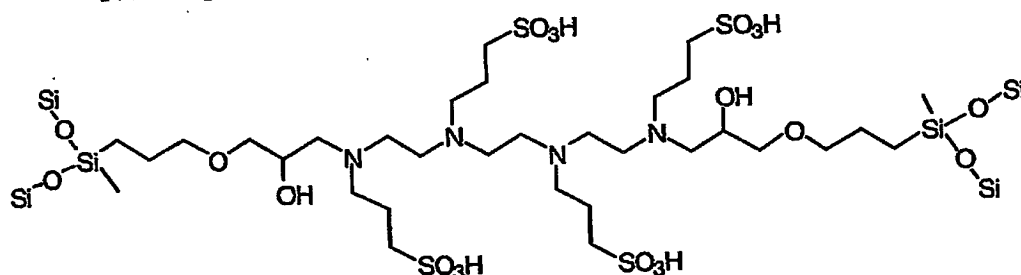
【0098】

<実施例10>

トリエチレンテトラミン0.37ml (2.5mmol)を量り取り、アルゴン雰囲気下、2-プロパノール7.5mlを加えた。溶液に3-グリシジルオキシプロピルジメトキシメチルシラン1.1ml (5.0mmol)を加え、オイルバス中80℃に加熱し27時間攪拌した。その後、反応液に1,3-プロパンスルトン0.88ml (10mmol)と蒸留水0.18ml (10mmol)を加え、さらに1時間攪拌した。その後、恒温槽中に設置した5cm×8.5cmポリスチレンケース上に反応溶液を流延した。60℃にて12時間熱処理したところ柔軟で黄色の膜が得られた。IR測定を行ったところ、1193cm⁻¹および1042cm⁻¹にスルホン酸に由来する吸収ピークが、さらに、1088cm⁻¹にシロキサン結合に由来する吸収ピークが観察されたことから、ゾル-ゲル反応が進行し、スルホン酸基が導入された構造体が形成されたことを確認した。生成物の熱分解温度は、249℃であった。生成物の予想される部分構造式は、以下の通りである。

【0099】

【化44】



【0100】

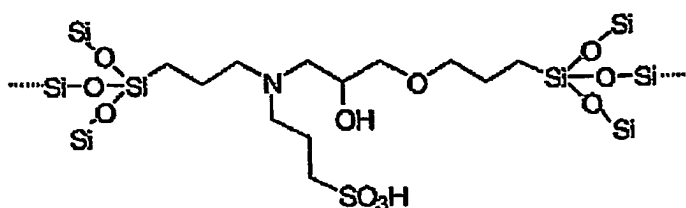
<実施例11>

3-アミノプロピルトリメトキシシラン0.67ml (4.0mmol)と3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン0.88ml (4.0mmol)をナスフラスコに量り取り、アルゴン雰囲気下、エタノール12mlを加え、オイルバス中60℃に加熱し24時間攪拌した。反応液に、1,3-プロパンスルトン0.35ml (4.0mmol)を加え、30分間攪拌した。さらに蒸留水0.43ml (24mmol)を加え、15分間攪拌した。その後、恒温槽中に設置した5cm×8.5cmポリスチレンケース上に反応溶液を流延した。60℃にて12時間熱処理したところ柔軟で黄色の膜が得られた。IR測定を行ったところ、1168cm⁻¹および1043cm⁻¹にスルホン酸に由来する吸収ピークが、さらに、1083cm⁻¹にシロキサン結合に由来する吸収ピークが観察されたことから、ゾル-ゲル反応が進行し、スルホン酸基が導入された構造体が形成さ

れたことを確認した。生成物の熱分解温度は、278℃であった。生成物の予想される部分構造式は、以下の通りである。

【0101】

【化45】



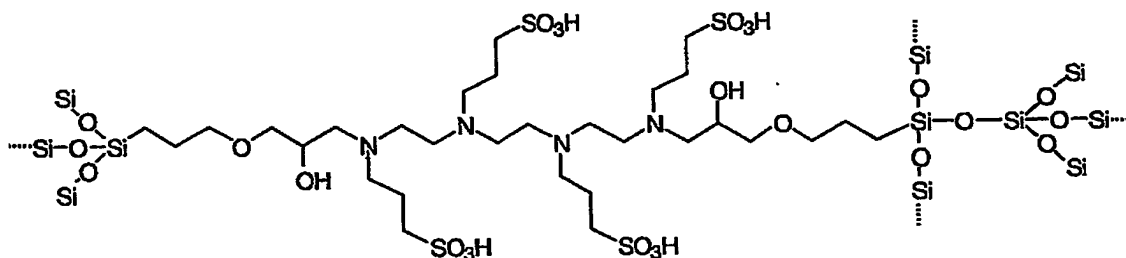
【0102】

<実施例12>

トリエチレントトラミン0.37ml (2.5mmol) をナスフラスコに量り取り、アルゴン雰囲気下にて、2-プロパノール7.5mlを加えた。溶液に3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン1.1ml (5.0mmol) を加え、オイルバス中80℃に加熱し23時間攪拌した。その後、反応液に1, 3-プロパンスルホン0.88ml (10mmol) を加え、15分間攪拌した(溶液1)。一方、テトラエチルオルソシリケート0.56ml (2.5mmol) に2-プロパノール2.5mlと1mol/L塩酸水溶液175(1を加えて、オイルバス中80℃に加熱し、2時間攪拌した(溶液2)。溶液2を溶液1に加えて、15分間攪拌した後、恒温槽中に設置した5cm×8.5cmポリスチレンケース上に反応溶液を流延した。60℃にて12時間熱処理したところ柔軟で黄色の膜が得られた。IR測定を行ったところ、1164cm⁻¹および1042cm⁻¹にスルホン酸に由来する吸収ピークが、さらに、1112cm⁻¹にシロキサン結合に由来する吸収ピークが観察されたことから、ゾルーゲル反応が進行し、スルホン酸基が導入された構造体が形成されたことを確認した。生成物の熱分解温度は、271℃であった。生成物の予想される部分構造式は、以下の通りである。

【0103】

【化46】



【0104】

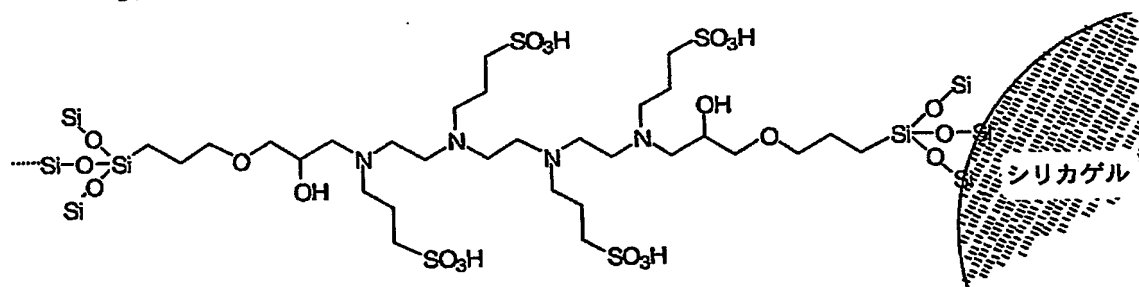
<実施例13>

トリエチレントトラミン0.37ml (2.5mmol) をナスフラスコに量り取り、アルゴン雰囲気下にて、2-プロパノール7.5mlを加えた。溶液に3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン1.1ml (5.0mmol) を加え、オイルバス中80℃に加熱し23時間攪拌した。その後、反応液に1, 3-プロパンスルホン0.88ml (10mmol) を加え、15分間攪拌した。反応液に、シリカゲル0.12gを珽乳鉢ですりつぶした粉末を加え、15分間攪拌した後、恒温槽中に設置した5cm×8.5cmポリスチレンケース上に反応溶液を流延した。60℃にて12時間熱処理したところ柔軟で黄白色の膜が得られた。IR測定を行ったところ、1164cm⁻¹および1042cm⁻¹にスルホン酸に由来する吸収ピークが、さらに、1112cm⁻¹にシロキサン結合に由来する吸収ピークが観察されたことから、ゾルーゲル反応が進行し、スルホン酸基が導入された構造体が形成されたことを確認した。生成物の熱分解温度は、252℃で

あった。生成物の予想される部分構造式は、以下の通りである。

【0105】

【化47】



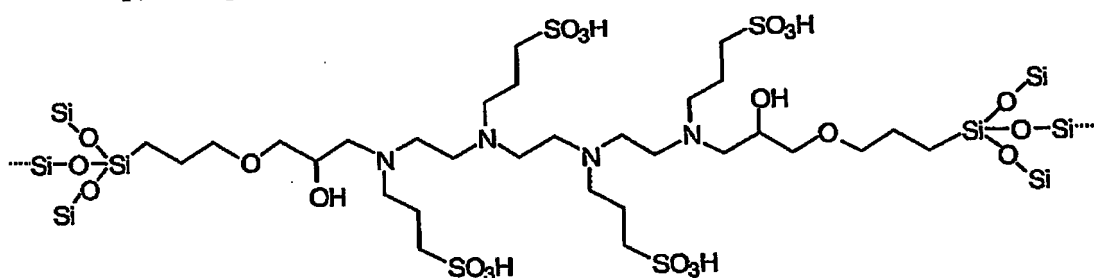
【0106】

<実施例14>

トリエチレンテトラミン0.30ml (2.0mmol) をナスフラスコに量り取り、アルゴン雰囲気下、2-プロパノール6.0mlを加えた。溶液に3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン0.88ml (4.0mmol)を加え、オイルバス中80℃で20時間攪拌した。その後、反応液に1,3-プロパンスルトン0.70ml (8.0mmol)を加え、15分間攪拌した。ここへ、1mol/L塩酸水溶液40lを加えて、10分間攪拌した。その後、恒温槽中に設置した5cm×8.5cmポリスチレンケース上に反応溶液を流延した。60℃にて12時間熱処理したところ柔軟で黄色の膜が得られた。膜厚は230μmであった。IR測定を行ったところ、1198cm⁻¹および1041cm⁻¹にスルホン酸に由来する吸収ピークが、さらに、1123cm⁻¹にシロキサン結合に由来する吸収ピークが観察されたことから、ゾルーゲル反応が進行し、スルホン酸基が導入された構造体が形成されたことを確認した。生成物の熱分解温度は、262℃であった。生成物の予想される部分構造式は、以下の通りである。

【0107】

【化48】



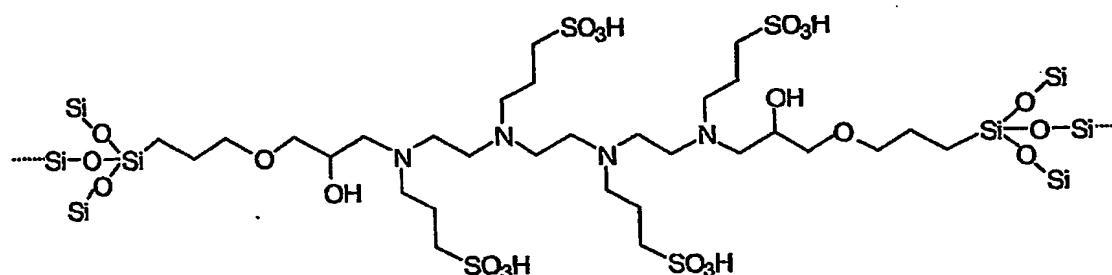
【0108】

<実施例15>

トリエチレンテトラミン0.30ml (2.0mmol) をナスフラスコに量り取り、アルゴン雰囲気下、2-プロパノール6.0mlを加えた。溶液に3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン0.88ml (4.0mmol)を加え、オイルバス中80℃で20時間攪拌した。その後、反応液に1,3-プロパンスルトン0.70ml (8.0mmol)を加え、15分間攪拌した。ここへ、蒸留水0.22ml (12mmol)を加えて、20分間攪拌した。その後、恒温槽中に設置した5cm×8.5cmポリスチレンケース上に反応溶液を流延した。60℃にて12時間熱処理したところ柔軟で黄色の膜が得られた。膜厚は152μmであった。IR測定を行ったところ、1198cm⁻¹および1042cm⁻¹にスルホン酸に由来する吸収ピークが、さらに、1123cm⁻¹にシロキサン結合に由来する吸収ピークが観察されたことから、ゾルーゲル反応が進行し、スルホン酸基が導入された構造体が形成されたことを確認した。生成物の熱分解温度は、235℃であった。生成物の予想される部分構造式は、以下の通りである。

【0109】

【化49】



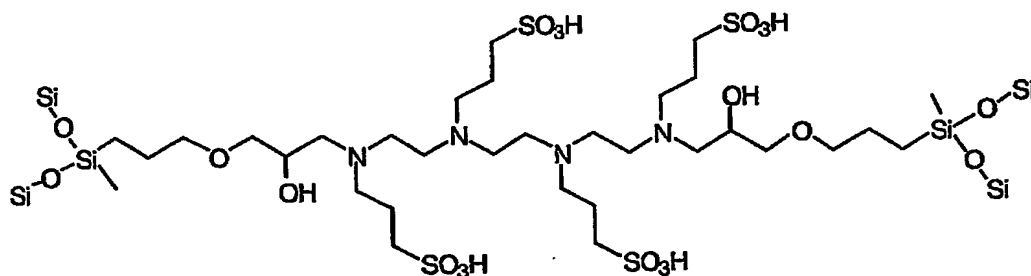
【0110】

<実施例16>

トリエチレンテトラミン0.37ml (2.5mmol)を量り取り、アルゴン雰囲気下、2-プロパノール7.5mlを加えた。溶液に3-グリシジルオキシプロピルジメトキシメチルシラン1.1ml (5.0mmol)を加え、オイルバス中80℃に加熱し27時間攪拌した。その後、反応液に1,3-プロパンスルトン0.88ml (10mmol)と蒸留水0.18ml (10mmol)を加え、さらに1時間攪拌した。その後、恒温槽中に設置した5cm×8.5cmポリスチレンケース上に反応溶液を流延した。60℃にて12時間熱処理したところ柔軟で黄色の膜が得られた。得られた膜を蒸留水を下部に満たした、10cm×10cmのポリスチレンケース中に入れてケースを密閉し、恒温槽中、60℃で加熱し、30時間静置した。IR測定を行ったところ、1164cm⁻¹および1041cm⁻¹にスルホン酸に由来する吸収ピークが、さらに、1089cm⁻¹にシロキサン結合に由来する吸収ピークが観察されたことから、ゾルーゲル反応が進行し、スルホン酸基が導入された構造体が形成されたことを確認した。生成物の熱分解温度は、249℃であった。生成物の予想される部分構造式は、以下の通りである。

【0111】

【化50】



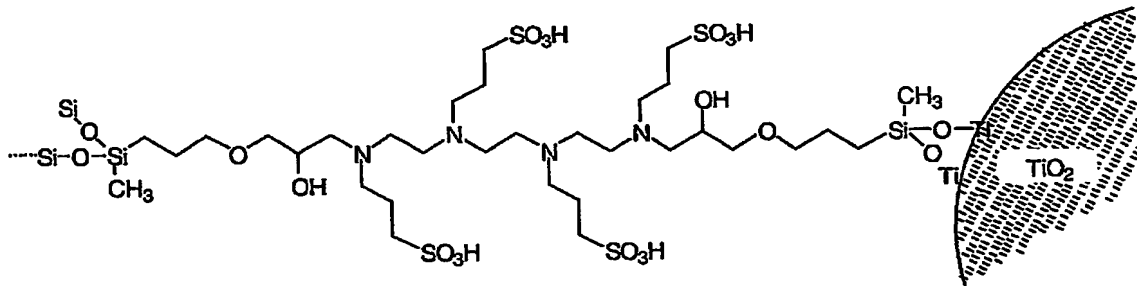
【0112】

<実施例17>

トリエチレンテトラミン0.37ml (2.5mmol)を量り取り、アルゴン雰囲気下、エタノール17.5mlを加えた。溶液に3-グリシジルオキシプロピルジメトキシメチルシラン1.1ml (5.0mmol)を加え、オイルバス中80℃に加熱し24時間攪拌した。反応液に1,3-プロパンスルトン0.88ml (10mmol)を加え、さらに15分間攪拌した。続いて攪拌しながら酸化チタン粉末0.28gを加えて溶液に分散後すぐに恒温槽中に設置した5cm×8.5cmポリスチレンケース上に反応溶液を流延した。60℃にて14時間熱処理したところしなやかで柔軟な微黄色の膜が得られた。IR測定を行ったところ、1164cm⁻¹および1037cm⁻¹にスルホン酸に由来する吸収ピークが、さらに、1098cm⁻¹にシロキサン結合に由来する吸収ピークが観察されたことから、ゾルーゲル反応が進行し、スルホン酸基が導入された構造体が形成されたことを確認した。生成物の熱分解温度は、275℃であった。生成物の予想される部分構造式は、以下の通りである。

【0113】

【化51】



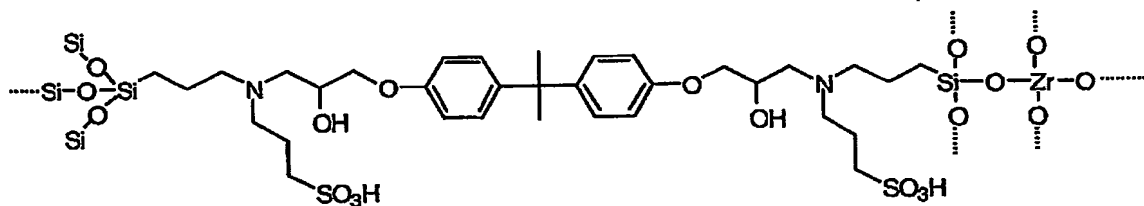
【0114】

<実施例18>

アルゴン雰囲気下、3-アミノプロピルトリメトキシシラン0.88ml (5.0mmol) および2,2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロピリデン0.85ml (2.5mmol) をエタノール13mlに溶解し、80℃で24時間攪拌した。1,3-プロパンスルホン0.44ml (5.0mmol) を加え、さらに80℃で15分間攪拌した。これに85%ジルコニウムブトキシド-1-ブタノール溶液0.21ml (0.50mmol) を加えたところ、急速にゲル化が進行した。この粘稠溶液を温槽中に設置した5cm×8.5cmポリスチレンケース上に流延し、60℃にて14時間熱処理したところ弾力性のある無色透明な膜が得られた。膜厚は280μmであった。IR測定を行ったところ、1185cm⁻¹および1038cm⁻¹にスルホン酸に由来する吸収ピークが、さらに、1153cm⁻¹にシロキサン結合に由来する吸収ピーク、および1018cm⁻¹付近にSi-O-Zr結合に由来する吸収が1038cm⁻¹の吸収ピークの肩ピークとして観察されたことから、ゾルーゲル反応が進行し、スルホン酸基が導入された構造体が形成されたことを確認した。生成物の熱分解温度は、299℃であった。生成物の予想される部分構造式は、以下の通りである。

【0115】

【化52】



【0116】

<実施例19>

実施例3, 5, 6, 7, 12, 18で得られたスルホン酸基を有する有機-シリカ複合膜を2枚の金電極で挟み、交流インピーダンス法による伝導度の測定を行った。結果を表1に示す。

【0117】

【表1】

<表1: スルホン酸基を有する有機-シリカ複合膜の伝導度>

実施例3	実施例5	実施例6	実施例7	実施例12	実施例18
90°C, RH90%	90°C, RH90%	90°C, RH80%	90°C, RH70%	80°C, RH70%	90°C, RH100%
1.12x10 ⁻⁷ S/cm	6.05x10 ⁻⁷ S/cm	8.11x10 ⁻⁴ S/cm	1.64x10 ⁻⁵ S/cm	6.85x10 ⁻⁴ S/cm	6.98x10 ⁻⁴ S/cm

このように、本発明で得られる、スルホン酸基を有する有機-シリカ複合膜は、電解質膜としての特性を示した。

【0118】

<実施例 20>

実施例 17 で得られた有機-シリカ複合膜を、メチルレッド 0.4 g アセトン/水 (体積比 2/1) 20 ml 溶液に一晚浸漬したところ、色素を吸着し赤く染色された。これを低圧水銀灯下に放置したところ、15 分ほどで退色した。

【0119】

<実施例 21>

実施例 17 で得られた有機-シリカ複合膜に青のマジックインクで文字を書いた。この膜を晴天下日当たりのよい屋外に 8 時間放置したところ、文字の判別ができなくなった。

【0120】

<比較例 1>

有機-シリカ複合膜に代えて濾紙を用いた以外は、実施例 20 と同様の処理を行った。その結果、水銀灯下に放置しても、8 時間後も退色は認められなかった。

【0121】

<比較例 2>

有機-シリカ複合膜に代えてポリスチレンプレートを用いた以外は、実施例 21 と同様の処理を行った。その結果、日照条件下で 8 時間放置しても、ポリスチレンプレート上に書かれた文字は充分判読できた。

【0122】

実施例 20, 21 および比較例 1, 2 より、本発明の金属酸化物をドーブしたスルホン酸基を有する有機-シリカ複合体の光による吸着物質の分解の触媒作用が確認された。

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 本発明の課題は、電気化学デバイスで使用するのに十分なイオン伝導性などの電解質特性を示し、かつ用途に応じて十分な耐熱性、機械的強度を有し、環境負荷の大きなハロゲン元素を含まず、十分に安価に製造可能であり、加えて電気化学デバイスに用いることを考慮すると水、アルコール、非プロトン性極性溶媒あるいは補助電解質液等を含浸させたとき膜の膨潤が抑制され、それによって電極との接合性・密着性に優れることが期待される、有機-シリカ複合型電解質膜、該電解質膜の製造方法、および該電解質膜を用いた電気化学デバイスを提供することにある。

【解決手段】 アミノ基を有するアルコキシシラン化合物と環状スルトンとを反応させてスルホン酸誘導体を得る工程、前記スルホン酸誘導体を縮合反応させる工程、を含むことを特徴とする、スルホン酸基を有する有機-シリカ複合膜の製造方法を用いる。

これにより、アミンと環状スルトンの反応により生成したスルホン酸によって自己触媒的にアルコキシシランが縮合するゾルーゲル反応系によって、新規なスルホン酸基を有する有機-シリカ複合膜がえられる。原料組成を制御することにより、ゲル状から自立性のしなやか且つ丈夫な膜まで様々な性状の該有機-シリカ複合膜を得ることが可能となる。この有機-シリカ複合膜は、電解質膜としての特性を示すことから、電気化学デバイスへの応用が可能である。さらにスルホン酸基やアミンを有することから、特定の化学物質の選択的な膜中への取り込みが期待され、他の金属種を混ぜることにより触媒活性等の機能性も付与でき、膜輸送デバイスまたは膜反応デバイスへの応用が期待される。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 8 8 1 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 2 3 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号

氏 名

株式会社荏原製作所